АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

68075–70783

*

№ 21 1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42-Б

P

68

68

68

но
68

68

68

680

680

680

ра

680

фи

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Chem. R 1957 №. 68075-73546

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский*, УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *Е. А. Терентьева*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ: *Д. А. Бочвар, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

Рефераты 68075—70783 **№ 21** **10 ноября 1957 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

68075. **Диалектика и наука. Александров А. Д.,** Вестн. АН СССР, 1957, № 6, 3—17

68076. **Карл Маркс и химия. Грон** (Karl Marx und die Chemie. Grohn Hans), Wiss. Z. Pädagog. Hochschule Potsdam. Math.-naturwiss. Reihe, 1955-1956, **2**, № 1, 1—10 (нем.)
Более подробное изложение статьи, реф. РЖХим, 1957, 29420.

68077. **Вера в успех и ее роль в химическом исследовании. Сейдел** (Faith in chemical research. Seidel George R.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 5, 270—272 (англ.)
Общее обсуждение предпосылок прогресса в научной области. Д. Т.

68078. **Памятные дни химии в 1957 г. Грин** (Chemical anniversaries. Green J. H. S.), J. Roy. Inst. Chem., 1957, **81**, Apr., 259—265 (англ.)

68079. **Цай Лунь — изобретатель бумаги. Винчакевич** (Tsai-Lun wynalazca papieru. Winczakiewicz Andrzej), Przegl. papiern., 1957, **13**, № 4, 124—126 (польск.; рез. русск., англ.)
Жизнеописание и портрет. Д. Т.

68080. **Учение о сигнатуре в сочинениях Парацельса. Квекке** (Die Signaturenlehre im Schrifttum des Paracelsus. Quecke Kurt), Pharmazie, 1955, Beiheft № 2, 41—52 (нем.)
Библ. 17 назв. Д. Т.

68081. **Старинная красочная промышленность Заанского района (Сев. Голландия). Смит** (De Zaanse verfindustrie, bedreven in de windmolens. Smit P.), Chem. Weekbl., 1955, **51**, № 20, 356—361 (гол.)
Историч. очерк (XVII—XIX вв.). Библ. 32 назв. Д. Т.

68082. **Очерк из истории масложировой и парфюмерной промышленности Ленинграда. Галушкина Н. А.** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 6, 9—12

68083. **Иоганн Рудольф Глаубер. Иориссен** (Johann Rudolf Glauber (1604—1670). Jorissen W. F.), Chem. weelkbl., 1955, **51**, № 5, 69—70 (гол.)
К 350-летию со дня рождения. Дата смерти Глаубера указана (со ссылками на источники) март 1670 г. Д. Т.

68084. **Работы С. П. Власова в области учения о гальванических элементах. Мартинец Н. В.,** Электричество, 1956, № 12, 68—69
Сергей Прокофьевич Власов (1789—1821) — химик и физик. лаборант Петербургской медико-хирургич. академии. Рассмотрены его статьи в журнале «Соревнователь просвещения». Д. Т.

68085. **Материалистические взгляды Н. Н. Бекетова. Улановская М. А.,** Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1957, **82**, Тр. Хим. фак. и Н.-и. ин-та химии, **16**, 5—20

68086. **Марселен Бертело (К пятидесятилетию со дня смерти). Мусабеков Ю. С.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, **2**, № 3, 376—379

68087. **Видный деятель русского молочного хозяйства. Коваленко М., Коваленко И.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 7, 47
К 50-летию со дня смерти Николая Васильевича Верещагина (1839—1907). Д. Т.

68088. **На заре ядерной химии. Вулфенден** (The dawn of hot atom chemistry. Wolfenden J. H.), J. Chem. Educ., 1956, **32**, № 5, 276 (англ.)
Воспоминания о первом сообщении Э. Резерфорда в 1919 г. о расщеплении атомных ядер азота под действием α-частиц. Е. Соколова

68089. **Воспоминания о жизни и деятельности профессора Петра Григорьевича Меликишвили [Меликова. 1850—1927]. Ланге Н. Н.,** Тр. Тбилисск. ун-та, 1957, **62**, XV—XXIV
См. также РЖХим, 1955, 15642—15645; 1956, 34914.

68090. **Полвека после Менделеева. Браунер** (Half a century since Mendeleeff. Brauner Bohuslav Jr), Chem. Prod., 1957, **20**, № 7, 285—287 (англ.)
Автор — сын Богуслава Браунера (1855—1935), который был другом Менделеева и много работал над подтверждением и уточнением периодич. таблицы. Дан краткий очерк деятельности Браунера в области химии редкоземельных элементов. Приведены фотоснимок Менделеева и Браунера (1901 г.) и репродукция периодич. таблицы, составленной Браунером в 1881 г. Д. Т.

68091. **Торжественное собрание, посвященное А. Н. Баху [Москва, 18 марта 1957 г.].** — Вестн. АН СССР, 1957, № 6, 117—121

68092. **Генри Стэнли Рейпер. Фолли** (Henry Stanley Raper. 1882—1951. Folley S. J.), J. Chem. Soc., 1955, August, 2987—2988 (англ.)
Некролог Г. С. Рейпера (1882—1951), биохимика, проф. Манчестерского ун-та. Д. Т.

68093. **Памяти А. К. В. А. ван Лисхаута. Овербек** (In memoriam Dr A. K. W. A. van Lieshout. 21 Juni

1906—25 November 1954. Overbeek J. Th. G.), Chem. weekbl., 1955, 51, № 11, 195—196 (гол.)

Ван Лисхаут (1906—1954) — исследователь в области физ. химии (полиморфные превращения). Д. Т.

68094. **Памяти профессора Йожефа Варга.** Сюч (Wspomnienie o profesorze Jozsefie Varga. Szücs Miklós), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 1, 37—38 (польск.)

См. также РЖХим, 1957, 62801. Д. Т.

68095. **Геза Земплен.** Богнар (Zemplén Géza (1883—1956). Bognár Rezső), Magyar tud., 1956, 63, № 7—12, 427—430 (венг.)

См. также РЖХим, 1957, 62801. Д. Т.

68096. **Научная деятельность В. И. Михеева — выдающегося представителя федоровской кристаллографической школы.** Шафрановский И. И., Стулов Н. Н., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 3, 387—400

См. РЖХим, 1957, 53539. Приведен список научных трудов. Д. Т.

68097. **Грачия Хачатурович Бунятян.** — Изв. АН АрмССР. Биол. и с.-х. н., 1957, 10, № 6, 3—10

К 50-летию со дня рождения и 28-летию научно-педагогич. деятельности Г. Х. Бунятяна (род. 1907) — действ. чл. АН АрмССР, зав. кафедрой биохимии Ереванского мед. ин-та. Список научных работ. Д. Т.

68098. **Поддержка, оказываемая лондонскими гильдиями развитию науки и технологии. Части I, II.** Эджертон (The Livery Companies' support of science and technology. Part I, Part II. Egerton Alfred), J. Roy. Inst. Chem., 1955, 79, Nov., 547—554; Dec., 618—622 (англ.)

Краткий историч. очерк о гильдиях (список 80 назв.); данные об их деятельности в поощрение образования, науки, техники (в частности, в области химии). Д. Т.

68099. **Институт инженеров газового дела. 31-й отчет Комитета по техническому образованию. Август 1953 г. — июль 1954 г.** — (The Institution of Gas Engineers. 31st report of the Gas Education Committee 1953-54.—), Publs. Instn Gas Engrs, 1954, № 454, 29 pp. (англ.)

68100. **Краткий очерк научно-исследовательской работы кафедры аналитической химии Казанского университета за 35 лет (1919—1954 гг.).** Васильев А. М., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, 116, № 14, 3—8

68101. **Центральному научно-исследовательскому лесохимическому институту — 25 лет.** Фефилов В. В., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 5, 7—9

68102. **Направления научных работ кафедр химического факультета [Варшавского политехнического института].** Урбанский (Kierunki prac naukowych Katedr Wydziału Chemicznego. Urbański Tadeusz), Zesz. nauk. Politechn. warsz., 1957, № 30, 93—99 (польск.)

68103. **В Харьковском областном отделении ВХО им. Д. И. Менделеева.** Зелигман Н. А., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 388—390

О деятельности отделения в 1956 г. Д. Т.

68104. **Преподавание — наиболее благодарная деятельность для химика.** Озол (Teaching — chemistry's must rewarding opportunity. Osol Arthur), Chemist, 1955, 32, № 2, 49—54 (англ.)

Обсуждаются причины недостаточности преподавательских кадров по химии в США. Д. Т.

68105. **Синтетическое моющее средство. Пример для популяризации химических знаний.** Банс (A synthetic detergent: A case study for appreciations in chemistry. Bunce Stanley C.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 1, 46—47 (англ.)

Обсуждается методика построения общеобразовательных лекций о сущности химии и о деятельности химика. Ф. Неволин

68106. **Квантованное обучение.** Тампрес (Quntized education. Tamres Milton), J. Chem. Edus., 1955, 32, № 2, 73—75 (англ.)

Общеметодическая статья. В. А.

68107. **Роль химии в обучении в неполной средней школе.** Роже (Le rôle de la chimie dans l'enseignement du second degré. Roger P.), Inform. scient., 1955, 10, № 1, 1—7 (франц.)

Обсуждается необходимость переработки программ по химии в неполной средней школе (second degré) и в школе второй ступени (premier degré). Дана разработка нескольких разделов программы с указанием объема и трактовки вопросов. Е. Соколова

68108. **Американские средние школы второй ступени и преподавание химии.** Симпсон (American high schools and the teaching of chemistry. Simpson O. J.), School Sci. Rev., 1955, 36, № 130, 339-354 (англ.)

Более подробное изложение статьи, реф. РЖХим, 1957, 40200. Д. Т.

68109. **Координация в преподавании химии в школе второй ступени и в колледже.** Лоренс (Articulation of high-school and college chemistry instruction. Lawrence Albert E.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 1, 25—28 (англ.)

Отмечается актуальность проблемы; приводятся литературные данные и результаты опроса учащихся по конкретным вопросам преподавания. Библ. 14 назв. В. А.

68110. **Уменьшение дублирования в преподавании химии в средней школе и на первом курсе колледжа.** Клапп (Reducing duplication in high-school and first-year college chemistry. Clapp Leallyn B.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 3, 141—143 (англ.)

Доклад рабочей группы, представленный конференции преподавателей химии в школах и колледжах, организованной Американским хим. об-вом. Предлагается и обосновывается программа курса органич. химии для средней школы 2-й ступени. В. А.

68111. **Основное направление в химическом образовании по статистическим данным об окончивших техническую школу второй ступени в Кудамацу (Япония).** Ода (本校工業化學科卒業生の現狀と化學教育指導. 小田榮), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, 8, № 2, 70—71 (японск.)

68112. **Химическая технология и технические науки.** Уайт (Chemical engineering and science engineering. White Robert R.), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 8, 379—381 (англ.)

Обсуждается система высшего технич. образования в США в области химии и отмечается несоответствие учебных планов и программ запросам современной пром-сти, а также слишком узкая специализация. Излагаются принципы рационального построения учебных планов (на примере Мичиганского ун-та), обеспечивающих более широкую специализацию. Н. К.

68113. **Ошибки в учебниках. I. Механизм понижения давления пара растворителя над раствором. II. Броуновское движение и устойчивость коллоидов.** Майселс (Textbook errors. I. The mechanism of vapor-pressure lowering. II. Brownian motion and the stability of colloids. Mysels Karol J.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 4, 179; № 6, 319 (англ.)

I. Пониженное давление пара часто объясняют уменьшением скорости испарения вследствие того, что часть поверхности жидкости занята молекулами растворенного в-ва. Приводится ряд доводов против такого объяснения. Д. Т.

II. Устойчивость коллоидных р-ров часто объясняют броуновским движением частиц. Однако действитель-

ная причина заключается в крайней медленности их седиментации. И. Слоним

68114. **Законы постоянства состава и кратных отношений. Графический подход. Фикерс** (The laws of definite composition and of multiple proportions: A graphical approach. Fiekers B. A.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 2, 89—90 (англ.)

Предлагается учебный график для иллюстрации законов на примере окислов азота. Д. Т.

68115. **Нахождение нулевой точки аналитических весов. Стейси** (Finding the rest point of an undamped analytical balance. Stacy Irving F.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 2, 90—91 (англ.)

Приводятся (для учебных целей) математич. обоснования принятых методов. Д. Т.

68116. **Введение в термодинамику. II. Температура как потенциал. Мак-Рей** (The introduction to thermodynamics. II. Temperature as a potential. Mac Rae Duncan), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 4, 172—176 (англ.)

Обстоятельная методич. статья. Часть I см. J. Chem. Educ., 1946, 23, 366—374. Д. Т.

68117. **Радиохимическое исследование отделения лантана от бария. Кругер, Корьелл** (Rariochemical study of the separation of lanthanum from barium by cation exchanger. Genetic study of $Ba^{140} - La^{140}$ and a La^{140} reservoir. Kruger Paul, Coryell Charles D.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 5, 280—284 (англ.)

Предложен (для практикума по радиохимии или по повышенному курсу физ. химии) опыт хроматографич. отделения L^{140} от Ba^{140} при помощи катионообменной смолы. Приведены теория, описание эксперимента, истолкование результатов. Д. Т.

68118. **Демонстрация экспоненциального закона изотопного обмена без использования радиоактивности. Кан** (A nonradioactive demonstration of the isotopic exponential exchange law. Kahn Milton), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 4, 177—179 (англ.)

Описан (для физ.-хим. практикума) опыт, моделирующий закономерности изотопного обмена. Д. Т.

68119. **Линейные полимеры и статистика. Дол** (Linear polymers and statistics. Dole Malcolm), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 4, 202—205 (англ.)

Описаны опыты для практикума по физ. химии. Темы: распределение по мол. весам в линейном конденсационном полимере; то же — в продукте полимеризации с участием окиси этилена; статистич. длина цепи двухмерно ориентированных линейных полимеров и их конфигурационная энтропия (КЭ). Предложен также наглядный лекционный опыт для демонстрации КЭ. Д. Т.

68120. **Учебный абсолютный вискозиметр. Де-Смедт, Де-Бок** (Didactical agsolute viscosimeter. De Smedt J., De Bock A.), Amer. J. Phys., 1957, 25, № 3, 152—154 (англ.)

Предложен прибор ротационного типа для измерения малых вязкостей (ок. 1 *спуаза*) с погрешностью 1%. Приведены схематич. чертеж, подробное описание, методика расчета. А. Кислинский

68121. **Школьные опыты по определению содержания крахмала в картофеле. Братолюбов А. И., Ахремчик Ф. В.,** Уч. зап. Гомельск. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 5, 199—201

68122. **Проведение некоторых опытов на уроках химии. Дистамов Г. К., Арбаев С. А.** (Химия сабагындагы айрым тажрыйбаларды өткөрүү. Дистамов Г. К., Арбаев С. А.), Мугалимдерге жардам, 1957, № 5, 16—22 (кирг.)

Описаны 16 опытов по курсу химии VII—X классов средней школы. Д. Т.

68123. **Опыт проведения лабораторных работ на уроках химии. Сабиров Н.** (Химия дәресләрендә лаборатор эшләр үткәрү тәҗрибәсеннән. Сабиров Н.), Совет мәктәбе, 1957, № 5, 11—14 (тат.)

Методика работ по теме «Основания, к-ты, соли. Р-ции взаимодействия» (VIII класс, углубленное изучение материала VII класса). Д. Т.

68124 К. **Химия. Учебник для гуманитарной гимназии. Изд. 3-е. Эстергор** (Kemi. En laerebog for gyman gymnasiet. 3. udg. Østergaard Anders. Schønberg, 1956, 205 s., ill., 11,00 kr.) (датск.)

См. также: Темпер. шкалы 68346. Новые минералы 68620, 68631, 68632, 68643. Классификация, номенклатура, терминология: электроды 68478; вязкость 69041; угли 69635; пластмассы 70078; лаки и краски 70184. История: керамика 69425. Институты: пестициды 69303; текст. пром-сть 69886; противопожарная защита 70771. Конференции: мол. оптика 68221; дефекты в крист. телах 68256; полупроводники 68272; геология 68605; макромол. химия 69027; поташ 69283; химия нефти 69694; текст. пром-сть. 69886; целлюл. произ-во 70251; пищевая пром-сть 70455, 70487; коррозия 70635. Учебная лит-ра: органич. химия 68728—68731; общая хим. технология 69257, 69258. Документация: керамич. пром-сть 69410; пищевая пром-сть 70461

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

68125. **Релаксационные процессы и инерциальные эффекты. I. Свободное вращение вокруг фиксированной оси. II. Свободное вращение в пространстве. Сак** (Relaxation processes and inertial effects. I. Free rotation about a fixed axis. II. Free rotation in space. Sack R. A.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 4, 402—413, 414—426 (англ.)

АТОМНОЕ ЯДРО

Редактор *Г. А. Соколик*

68126. **Изменение энергий связи нейтронов и протонов в тяжелых ядрах. Раут** (Variation of the binding energies of neutrons and protons in heavy nuclii. Raut H. K.), Indian J. Phys., 1956, 30, № 12, 611—619 (англ.)

Приводится таблица энергии связи B_n последних нейтронов и последних протонов тяжелых ядер от Hg до Cf, вычисленных из масс атомов. Из энергий связи последних нейтронов B_n и энергий связи последних протонов B_p вычисляются разности D_n между энергией связи данного нейтрона и средней энергией двух соседних $D_n = B_n - [B_n(N+2) + B_n(N-2)]/2$. Строятся графики зависимости D_n от N и D_p от Z. Анализируя эти графики, автор приходит к выводу, что наряду с уже давно известной нейтронной оболочкой при $N=126$ и протонной оболочкой при $Z = 82$ можно предполагать наличие и других слабо выраженных оболочек. В. Кравцов

68127. **Вычитание γ-спектров как метод активационного анализа. Путман, Тейлор** (On the subtrac-

tion of gamma-ray spectra as a tool in radioactivation analysis. Putman J. L., Taylor W. H.), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1957, **1**, № 4, 315—316 (англ.)

Описан способ измерения конц-ии малых включений в основной материал образца. После облучения образца нейтронами снимается спектр его γ-излучения и по характеристич. энергиям производится идентификация примесей. Сплошной спектр комптоновских электронов, возникающих в основном в-ве, может быть исключен путем одновременного измерения кристаллом NaJ γ-спектра и антраценовым счетчиком спектра электронов отдачи и последующего вычитания из первого спектра второго. Приводится пример определения примеси Se к стеклу. Б. Шахбазян

68128. **Образование позитрония в газах. Хьюз** (Positronium formation in gases. Hughes Vernon W.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 1, 16—22 (англ.)

Образование позитрония в различных газах исследовалось по энергетич. спектру аннигиляционного излучения. Относительная доля позитронов, образующих позитроний, возрастает для He, Ne и Ar соответственно в 1,5, 1,4 и 2,1 раза. Аналогичное увеличение образования позитрония наблюдается в H_2, D_2 и N_2. В случае SF_6 замечено небольшое аномальное уменьшение образования позитрония. Автор считает, что эффект возрастания обусловлен увеличением в электрич. поле числа позитронов с энергией выше порога образования позитрония в газе. В. Филиповский

68129. **α-Распад Pu^{240}. Кондратьев Л. Н., Новикова Г. И., Соболев Ю. П., Гольдин Л. Л.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **31**, № 5, 771—774

Изучался α-распад Pu^{240} и схема уровней дочернего U^{236}. Найдена α-линия с *E* 4,851 *Мэв*, соответствующая переходу на уровень U^{236} (энергия возбуждения 313 *кэв*). Найдены две слабые линии, соответствующие переходам на уровни с энергией 210 и 239 *кэв*. Интенсивности уровней со спинами 0+, 2+, 4+, 6+ согласуются с ф-лой Ландау: $\lambda = (2I+1)$ exp $(-2\ I\ \alpha\ (I+1)$, где λ — вероятность α-распада на вращательный уровень с угловым моментом *I*. Приведена схема распада. Л. Гольдин

68130. **О распаде W^{185}. Марти, Вернь** (Sur la désintégration du ^{185}W. Marty Nadine, Vergnes Michel), J. Phys. et radium., 1956, **17**, № 12, 1013—1015 (франц.)

Исследовался распад W^{185} с $T_{1/2}$ 74,5 дня при помощи β-спектрометра Слэтиса — Зигбана и люминесцентного спектрометра. При распаде W^{185} имеет место переход на основной уровень Re^{185} с испусканием простого β-спектра, имеющего выше 125 *кэв* разрешенную форму. γ-Линия с *E* 57 *кэв* является результатом *K*-захвата в W^{181}. Непрерывный γ-спектр, имеющий максимум при $E \approx 120$ *кэв*, авторы приписывают внутреннему и внешнему тормозному излучению, сопровождающему β-переход W^{185}. М. Тиссен

68131. **Спектр γ-лучей Sb^{124}. Джелепов Б. С., Жуковский Н. Н., Недовесов В. Г., Учеваткин И. Ф., Чумин В. Г.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 8, 925—932

Проведено исследование γ-излучения Sb^{124} на γ-спектрометре по электронам отдачи (элотроне). Найдены γ-переходы с *E* 0,600; 0,644; 725; 967; 1,048; 1,330; 1,370; 1,700 и 2,090 *Мэв*. Помимо этих известных ранее линий, были обнаружены γ-линии с энергией 1,442 *Мэв*. $T_{1/2}$ этих линий совпадает с $T_{1/2}$ Sb^{124}, равным 60 дней. Л. Пекер

68132. **Излучение Eu^{155} и Sm^{153}. Дьюби, Мандевилл, Ротман** (Radiations from Eu^{155} and Sm^{153}. Dubey V. S., Mandeville C. E., Rothman M. A.), Franklin Inst., 1956, **261**, № 6, 667 (англ.)

Исследовались β- и γ-излучения Eu^{155} и Sm^{153}. В β-спектре Eu^{155} найдены две линии с *E* 240 и 150 *кэв*. В γ-спектре — линии с 102, 84 и 18 *кэв*. В β-спектре Sm^{153} найдены линии с *E* 825, 720, 645 и 130 *кэв*, а в γ-спектре линии 70, 100, 170, 570 и 600 *кэв*. Г. С.

См. также: Радиоактивные изотопы 68320—68332.

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

68133. **Потенциал отталкивания незаполненных состояний. Антончик** (The repulsion potential of unoccupied states. Antončík Emil), Чехосл. физ. ж., 1957, **7**, № 1, 118—119 (англ.)

Модель потенциала отталкивания Гельмана применяется для незаполненных состояний; расчеты выполнены для атома H и полученные результаты сравнены с точным решением ур-ния Шредингера. Потенциал отталкивания берется в виде: $G_p = -\pi^2 ea_0 D_l^2/8(2l+1) - (1/4)\ ea_0 r^{-2}$, где D_l — фиктивная радиальная плотность незаполненных состояний с азимутальным квантовым числом *l*, энергия которых меньше энергии рассматриваемого состояния. Волновая функция берется в виде $\psi = \text{const}\ r^k \exp(-\lambda r)$ с двумя вариационными параметрами: λ и *k* (целое). Расчеты показывают, что с ростом главного квантового числа ошибки быстро растут. Полная энергия и волновые функции хорошо согласуются с точными, однако части, из которых складывается полная энергия, сильно отличаются: так, потенциальная энергия равна —0,377 Ry вместо —0,5 Ry и т. д. Сделан вывод, что метод отталкивающего потенциала с учетом незаполненных состояний может быть применен только для нахождения полной энергии и волновых функций в тех случаях, когда процесс ортогонализации волновых функций электронов очень сложен. А. Зимин

68134. **Самосогласованное поле Фока в случае положительного иона бериллия. Мартишюс, Мауза, Юцис** (Foko suderintinis laukas teigiamo berilio iono atveju. Martišius J., Mauza E., Jucys A.), Mokslo darbai. Vilhiaus univ. Matem., fiz. ir chem. mokslu ser., Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., 1956, **6**, 13—23 (лит.; рез. русск.)

Метод В. Фока (Z. Phys., 1930, **61**, 126) применен к Be+ в предположении, что волновая функция внутренних электронов не зависит от степени возбуждения внешнего электрона. Показано, что обменный потенциал весьма слабо зависит от состояния внешнего электрона; с учетом этого обстоятельства получено упрощенное ур-ние Фока, которое решается значительно проще, чем соответствующее точное ур-ние Фока. Нормированные радиальные волновые функции, полученные частично с помощью упрощенного ур-ния Фока, частично с помощью ур-ния Фока, табулированы. Пригодность упрощенного ур-ния Фока подтверждена сравнением значений энергии, вычисленных тем и другим методом. Табулированы также значения множителей Лагранжа, полной энергии и энергии ионизации, полученные в одноконфигурационном приближении с поправкой (по литературным данным) на многоконфигурационное приближение. Последние отличаются от эксперим. данных на 0,005—0,009 ат. ед. А. Алмазов

68135. **Предельное поведение атомных волновых функций при больших атомных номерах. Фрос** (The limiting behaviour of atomic wave functions for large atomic number. Froese Charlotte), Proc. Roy. Soc., 1957, **A239**, № 1218, 311—319 (англ.)

С целью разработать способ построения приближенных самосогласованных электронных волновых функций при больших N исследуется поведение самосогласованных радиальных функций с обменом $P_N(\gamma nl;\ r)$ при $N \to \infty$ (n и l — одноэлектронные квантовые числа; γ — индекс электронной конфигурации атома). Функция P_N строится в виде разложения по обратным степеням N: $P_N(\gamma nl;\ r) = N^{1/2}[P_{\text{н}}(nl;\ \rho) + N^{-1}Q(\gamma nl;\ \rho) + N^{-2}R \times (\gamma nl;\ \rho) + \cdots]$ (1). Первый член разложения P_N является масштабно-преобразованной волновой функцией атома H (замена r на $\rho = Nr$). Подставив (1) в систему ур-ний Фока — Хартри и пренебрегая членами порядка N^{-2}, получается обыкновенное неоднородное дифференциальное ур-ние 2-го порядка для определения функции $Q(\gamma nl;\ \rho)$, коэффициенты и свободный член которого не содержат функции Q. Функция $Q(\gamma nl;\ \rho)$ находится простым численным интегрированием этого ур-ния (задача эта не носит «самосогласованного» характера и не требует также нахождения собственных значений). Такое численное интегрирование производилось с помощью электронной счетной машины для основных термов 24 электронных конфигураций (начиная от конфигурации $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ и кончая конфигурацией $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}$). Оказывается, что функция $N^{1/2}[P_{\text{н}}(nl;\ \rho) + N^{-1}Q(\gamma nl;\ \rho)]$ сравнительно точно передает ход самосогласованных волновых функций внутренних оболочек: напр. $2s$-функция атома Fe ($N = 26$) получается с двумя правильными знаками. Однако ошибка в приближенном представлении $3s$-функции Fe^{14+} достигает 10% в окрестности ее максимума. Вклад от 3-го члена в разложении функции $P_N(\gamma nl;\ r)$ учитывается, если представить приближенную одноэлектронную функцию при больших N в виде: $P(nl;\ r) = N^{1/2}[P_{\text{н}}(nl;\ \rho) + (\bar{r}/\bar{r}_{\text{н}})Q(\gamma nl;\ \rho)]$ ($\bar{r}$ и $\bar{r}_{\text{н}}$ — средние значения r, вычисленные соответственно с самосогласованной волновой функцией и с волновой функцией атома H). С помощью найденных функций $Q(\gamma nl;\ \rho)$ вычислены и табулированы предельные значения при $N \to \infty$ констант экранирования $\sigma_0(nl)$ для электрона с квантовыми числами n и l в вышеуказанных конфигурациях, определяемые равенствами: $\sigma(nl) = N - \bar{r}(nl)/\bar{r}_{\text{н}}(nl)$ и $\sigma_0(nl) = \lim_{N\to\infty}\sigma(n,\ l)$. Используя имеющиеся в литературе результаты атомных расчетов по методу Фока — Хартри, составлены сводные диаграммы зависимости $\sigma(nl)$ от $\bar{r}(nl)[(nl) = (2s),\ (2p),\ (3s),\ (3p)$ и $(3d)]$. Зависимости $\sigma(nl)$ от $\bar{r}(nl)$ во всех рассматриваемых электронных конфигурациях являются почти линейными во всем промежутке изменения заряда ядра. Т. Ребане

68136. **Теоретическое определение тонкой структуры в двухконфигурационном приближении. Юцис, Шугуров, Мартишюс** (Smulkiosios struktūros skaičiavimas dvikonfigūraciniame artutinume. Jucys A., Šugurovas V., Martišius J.), Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem., fiz. ir chem. mokslų ser., Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., 1956, 6, 25—30 (лит.; рез. русск.)

Вычисляется тонкая структура термов атомов B, C и N в двухконфигурационном приближении с учетом взаимодействия спин-спин и спин-орбита. В качестве волновых функций «нулевого» приближения взяты одноэлектронные волновые функции самосогласованного поля Фока. Согласно расчетам, взаимодействие конфигураций $1s^2 2s^2 2p^q - 1s^2 2p^{2+q}$ ($q = 1,\ 2,\ 3$) для B и C уменьшает расщепление, а для N — увеличивает (по модулю) примерно на 70%, причем двухконфигурационное приближение хуже согласуется с экспериментом, чем одноконфигурационное (поправка дает противоположный знак, чем требуется для согласования). Авторы предполагают, что такой отрицательный результат, возможно, обусловлен недостаточной точностью функций «нулевого» приближения, в частности, тем, что не было учтено магнитное взаимодействие. А. Зимин

68137. **Матрицы спин-орбитального взаимодействия электронной конфигурации d^4s, Бозман, Трис** (Matrices of spin-orbit interaction of the electron configuration d^4s. Bozman W. R., Trees R. E.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 58, № 2, 95—100 (англ.)

Вычислена матрица спин-орбитального взаимодействия по методу Рака для конфигурации d^4s применительно к спектрам атомов TaI и TeI. Состояния классифицированы по LS-связи. Расчеты проведены на электронной счетной машине. Проверка расчетов осуществлена путем сравнения вычисленных собственных значений матрицы с результатами, полученными по jj-связи. А. Зимин

68138. **К теории неупругого рассеяния электронов атомами гелия. Миллер, Плацман** (On the theory of the inelastic scattering of electrons by helium atoms. Miller W. F., Platzman R. L.), Proc. Phys. Soc., 1957, A70, № 4, 299—303 (англ.)

Анализируя сечение рассеяния электронов на атомной системе, полученное Бете в борновском приближении, авторы приходят к выводу, что основные черты дифференциального и полного сечения могут быть получены на основе оптич. данных относительно величин обобщенной силы осциллятора $f_n(K)$. В частности, асимптотич. выражение сечения Бете выражается через f_n с некоторым множителем (под логарифмом) порядка 1, легко вычисляемым по форме $f_n(K)$, определяющейся экспериментально, а полное сечение рассеяния может быть получено непосредственно по площади кривой $f_n(K)$. Оптич. данные могут быть использованы также для получения полуэмпирич. волновых функций, существенно входящих в выражения Бете. В связи с этим обсуждаются некоторые расчеты, а также отмечается, что расчеты Мэсси и Мота дают неправильные результаты, что связано с чувствительностью сечения к волновым функциям начального и конечного состояний. Авторы выражают надежду, что с помощью аналогичного анализа можно рассматривать и оптически запрещенные переходы через величины, аналогичные f_n. А. Зимин

68139. **Конверсия метастабильного гелия из синглетного в триплетное состояние при соударении с электроном. Марриотт** (The conversion of metastable helium from the singlet to the triplet state by electron collision. Marriott R.), Proc. Phys. Soc., 1957, A70, № 4, 288—295 (англ.)

Вычисляется сечение конверсии гелия при соударении с налетающим электроном: $He^*(2\ {}^1S) + e^- \to He^*(2\ {}^3S) + e^- + 0{,}78$ *эв*, причем учитываются все прямые взаимодействия начального и конечного атомных состояний (поскольку, как показали расчеты автора, приближение искаженных волн совершенно недостаточно). Волновая функция записывается в виде произведения волновой функции свободного электрона, электронов атома и спиновой волновой функции с соответствующей симметризацией. Гамильтониан записывается с учетом всех парных взаимодействий. Ур-ние Шредингера сводится к системе 2-х интегродифференциальных ур-ний относительно электронных функций, решение которых выполнено численным интегрированием для энергий порядка 300° K (тепловые электроны). Расчеты выполнены с точностью до 10%. Правильное решение представлено

в виде линейной комбинации 2-х независимых решений системы ур-ний; параметры найдены с учетом граничных условий (рассеянные волны). Проверка решений выполнена с помощью вычисления определителя Вронского. Согласно расчетам, сечение процесса (в единицах a_0^2) уменьшается от 180 (при 0,026 *эв*) до 14,6 (при 1,210 *эв*). Теоретич. величина сечения равна $5 \cdot 10^{-15}$ *см*² (эксперим. $3 \cdot 10^{-14}$ *см*²). Автор считает, что такое несогласие обусловлено неточным расчетом волновых функций, особенно состояния 2^1S. Как показывают более точные расчеты автора (пока не опубликованы), учет взаимодействия с промежуточными состояниями сильно изменяет результаты, хотя последние еще не получены в конечном виде.

А. Зимин

68140. **Электронное сродство легких элементов. Варшни, Сривастава** (Electron affinities of the lighter elements. Varshni Yatendra Pal, Srivastava Surendra Nath), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **206**, № 3-4, 221—230 (англ.)

Электронное сродство вычисляется с помощью экстраполяционной ф-лы ионизационного потенциала двух видов: $I_z = a + bZ + cZ^2 + dZ^3$ и $I_z = aZ^{-1} + b + cZ + dZ^2$ — аналогично расчетам, в которых используется экстраполяционная ф-ла в виде полинома 2-й степени (РЖХим, 1954, 15934). Величины электронного сродства, вычисленные по экстраполяционным ф-лам, сильно зависят от заимствованных из эксперим. данных значений высших ионизационных потенциалов. Ввиду малой точности измерений ионизационных потенциалов невозможно предпочесть одну из ф-л для I_z другой. Рассчитаны величины электронного сродства для $Z = 1—18$. Согласно расчетам по 2-й ф-ле зависимость электронного сродства от Z представляет собой кривую, колеблющуюся около нуля, причем все величины максимумов положительны (наибольшие из них: 3 *эв* при $Z=9$ и 3,5 *эв* при $Z=14$), а минимумов — отрицательны, за исключением самых больших Z, для которых величина электронного сродства только положительна. Эта область Z содержит, однако, наибольшие ошибки. Указывается, что полученные этим методом значения электронного сродства могут рассматриваться только как нижний предел действительных величин.

А. Зимин

68141. **Отрицательные ионы кремния, германия, олова и свинца. Дукельский В. М., Соколов В. М.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, **32**, № 2, 394—395

Установлено существование атомных отрицательных ионов элементов подгруппы **IV** B: Si, Ge, Sn, Pb. Отрицательные ионы получались в ионном источнике при взаимодействии электронов с молекулами галогенида исследуемого элемента, а также методом перезарядки и регистрировались с помощью магнитного масс-спектрометра. Наличие у элементов подгруппы IV B периодической системы сродства к электрону авторы объясняют тем, что эти элементы имеют неполные группы эквивалентных *p*-электронов.

К. Петров

68142. **Определение силы осциллятора линии железа 3720A из длительности затухания резонансного свечения. Цинк** (Die Bestimmung der Oszillatorenstärke der Eisenlinie 3720 A aus der Abklingdauer des Resonanzleuchtens. Ziock Klaus), Z. Phys., 1957, **147**, № 1, 99—112 (нем.)

Идея опыта заключается в следующем. Свет, промодулированный ячейкой Керра, поступает в спектрограф, минуя пары Fe. При этом снимают кривую зависимости тока фотоумножителя от фазы импульса напряжения, поступающего на его анод. Затем процедура повторяется, но свет уже пропускают через пары железа. При этом получается кривая зависимости тока фотоумножителя от фазы импульса на аноде несколько иной формы, и максимум ее сдвинут относительно максимума первой кривой. Измеряя этот сдвиг и учитывая изменение формы кривой, вычисляют время затухания резонансного свечения и по известным соотношениям — силу осциллятора. Для линии железа 3720 A с учетом возможных ошибок опыта получается, что $f = 0{,}046 \pm 30\%$. Напряжение на ячейку Керра поступает от генератора, который через фазовращатель управляется импульсным генератором. Этот последний, с другой стороны, питает анод фотоумножителя. Индикатором служит фазочувствительный детектор на выходе фотоумножителя. Приведено подробное описание узлов установки и схемы самих измерений. Произведена тщательная оценка результатов измерений и обсуждены возможные ошибки опыта.

М. Бутров

68143. **Об уширении и сдвиге спектральных линий в плазме газового разряда. Мазинг М. А., Мандельштам С. Л.,** Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 2, 276—278

Проведены измерения сдвигов и суммарного уширения нескольких спектральных линий Ca в плазме дугового разряда. На основании полученных результатов вычислены величина постоянной Штарка и конц-ия электронов.

М. Б.

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев, Е. М. Попов*

68144. **Расчет матричных элементов собственной функции связи с помощью векторной модели. Симпсон** (Calculation of bond eigenfunction matrix elements with the vector model. Simpson W. T.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1297—1298 (англ.)

На примере задачи взаимодействия двух канонич. структур Кекуле для молекулы бензола показывается, что уточненная векторная модель, учитывающая неортогональность одноэлектронных функций (РЖХим, 1957, 56766), позволяет вычислить элементы матрицы взаимодействия отдельных приближенных волновых функций, соответствующих различным канонич. структурам в методе валентных схем. Результаты совпадают с результатами, полученными ранее с помощью упрощающих правил: (Eyring H., Kimball G. E., J. Chem. Phys., 1933, **1**, 239; Pauling L., J. Chem. Phys., 1933, **1**, 280).

Т. Ребане

68145. **Внутримолекулярный потенциал пирамидальных молекул $M(CH_3)_3$. Симидзу** （$M(CH_3)_3$ピラミッド型分子の分子内ポテンシアル．清水一宏），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 7, 1103—1105 (японск.)

По методу Ури-Брэдли вычислены скелетные колебания пирамидальных молекул $M(CH_3)_3$ (M—N, P, As, Sb и Bi), рассматривая метильные группы как целое. Из известных геометрич. конфигураций этих молекул и наблюдаемых значений частот скелетных колебаний вычислены различные силовые постоянные. Одна из силовых постоянных показывает, что имеет место отталкивание между группами CH_3, причем сила отталкивания уменьшается с увеличением расстояния между ними, аналогично наблюдавшейся ранее зависимости силовой постоянной в галоидметанах и их аналогов и расстояния между атомами галоидов. Исключение составляет $N(CH_3)_3$. Это может быть объ-

яснено внутримолекулярным напряжением, вследствие sp^3 гибридизации, которая не встречается у $Bi(CH_3)_3$ и т. д.

Chem. Abstrs, 1957, **2**, 839. M. Kubo

68146. **Электронная структура и спектры симметричного триазина. Пикок** (Electronic structure and spectrum of *s*-triazine. Peacock T. E.), Nature, 1957, **179**, № 4561, 684—685 (англ.)

Приведены результаты расчета четырех нижайших синглетных возбужденных состояний молекулы *симм*-триазина методом МО с учетом взаимодействия конфигураций. Самосогласованные заряды на N и C равны соответственно 1,115 и 0,885, а кулоновские интегралы 0,240 β и — 0,065 β. Уровень симметрии $^1A'_2$ расположен на расстоянии 5,31 *эв* от основного (опыт 5,62 *эв*), уровень $^1A'_1$ на расстоянии 6,31 *эв*, уровни $^1E'$ на расстоянии 7,49 *эв*. Переходам на эти уровни соответствуют полосы поглощения α, p, β, β'.

О. Пахомова

68147. **О применении метода молекулярных орбит к спектрам замещенных ароматических углеводородов. Гудман, Росс, Шалл** (On the application of the molecular orbital method to the spectra of substituted aromatic hydrocarbons. Goodman Lionel, Ross Ian G., Shull Harrison), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 474—480 (англ.)

Предлагается более строгий подход к влиянию заместителей (X) на спектры ароматич. углеводородов (АУ). Выведены ф-лы для энергий уровней ε_i и основного состояния E как функций коэф. переноса электронов с X на орбиты АУ: $\lambda_i = (H_{xi} - S_{xi} H_{xx}) / (H_{xx} - H_{ii})$; $\varepsilon_j = H_{jj} - (\lambda_j + S_{jx})^2 (H_{xx} - H_{jj})$; $\varepsilon_x = H_{xx} + \Sigma_{i-1}^{N} \lambda_i^2 \times (H_{xx} - H_{ii})$; $E = 2\Sigma_j \varepsilon_j^0 + 2\varepsilon_x$. Указывается, что существенная часть возмущения, производимого X, заключается в изменении орбит АУ. Поэтому, если представить гамильтониан возмущенной системы в виде $H^0 + H^x$, то либо H^x не имеет прямой связи с потенциалом ионизации X, либо H^0 не имеет прямого отношения к орбитам незамещенного АУ. Другой источник ошибок — применение среднего гамильтониана $^1/_2 (H + F)$ вместо самосогласованного F. Обсуждается влияние X на интенсивность перехода B_{2u} бензола. Показано, что опускать коэф. нормировки и использовать неортогональные функции, как это делали ранее (Sklar A. L., J. Chem. Phys., 1939, **7**, 986), недопустимо, так как при этом вносятся ошибки того же порядка (λ^2), что и наблюдаемый эффект. Члены того же порядка величины в выражения для интенсивности и энергии перехода вносит взаимодействие состояний B_{2u} и E_{1u} бензола. Учет интегралов перекрывания в АУ играет бо́льшую роль при малой, а интеграла перекрывания орбит АУ и X — при большой электроотрицательности X.

Г. Дядюша

68148. **Исследование строения прототипов хлорофилла по методу МО—ЛКАО. Матлоу** (An LCAO MO study of the structure of chlorophyll prototypes. Matlow Sheldon L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 673—680 (англ.)

Произведен расчет 3 возможных изомеров порфирина $C_{20}H_{14}N_4$ (П) и 5 изомеров дигидропорфирина $C_{20}H_{16}N_4$ (ДГП). Среди П различаются такие, в которых 2 центральных атома водорода связаны с атомами азота двумя смежными σ-связями (ПС) и двумя противоположными σ-связями (ПП), и П, в котором 2 центральных атома водорода симметрично связаны со всеми атомами азота по типу π-комплексов (ПК). У ДГП 5 изомеров, так как ДГПС и ДГПП могут образовывать по два изомера, различающихся положением гидрированного пиррольного кольца. Изомеры, в которых водород связан с азотом гидрированного кольца, отмечаются римской цифрой **I**, остальные — **II**. При расчете параметр электроотрицательности для атомов N принимался равным 0,8 у простых связей, 1 для N у двойной связи и 0,9 для всех четырех атомов N в ПК и ДГПК. Вычислены 15 нижних уровней для П, 14 для ДГП и порядки связей всех рассмотренных соединений. На полученных уровнях последовательно размещают 26 π-электронов П и 24 π-электрона ДГП. Найдено, что основные состояния ПС и ПП имеют одинаковые энергии, а для ДГП наиболее устойчивым изомером является ДГПСI, а затем ДГПСII и ДГППII с энергиями, отличающимися от энергии ДГПСI на 1,06 и 1,20 *ккал/моль* соответственно. Сравнение полученных для П и ДГП переходов с имеющимися спектральными данными говорит о том, что пики в спектре П нужно объяснить скорее наложением электронных спектров изомеров ПС и ПП, чем колебательной тонкой структурой единственного электронного перехода. Напротив, пики в спектре ДГП, по всей вероятности, обусловлены колебательной тонкой структурой.

Н. Гамбарян

68149. **Строение гетероциклических молекул, содержащих азот. III. О конфигурации азота в сопряженных системах. Хамека, Ликуори** (Structure of heterocyclic molecules containing nitrogen. III. On the configuration of nitrogen in conjugated systems. Hameka H. F., Liquori A. M.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1956, **B59**, № 3, 242—252 (англ.)

В шестичленных гетероциклич. молекулах с азотом валентные углы у атомов N всегда несколько меньше, а у атомов C — несколько больше 120°. Для объяснения этого факта авторы производят по методу МО расчет угла C—N—C в *симм*-триазине путем минимизирования энергии по этому углу. Предполагается, что направления гибридных sp^2-орбит атомов N (с участием неподеленной пары) и C совпадают с направлениями связей. Значение угла C — N — C определяет тогда состояние гибридизации sp^2 атомов C и N однозначно. При расчете не учитывался вклад в π-электронную энергию членов, слабо зависящих от валентных углов (отталкивания электронов, занимающих соседние атомные π-орбиты, энергия перевода атомов в валентные состояния). Распределение электронного заряда на дважды занятой связывающей орбите аппроксимируется распределением заряда на двух однократно занятых АО, из которых строится связывающая МО. Для расчета энергии ковалентных связей C—N и C—H в зависимости от состояния гибридизации атомных орбит, используется полуэмпирич. ф-ла (Mulliken R. S., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4493). Используются атомные орбиты Слейтера с эффективными зарядами ядер $q_N = 3{,}90$ и $q_C = 3{,}18$. Найденное авторами значение угла C—N—C в *симм*-триазине составляет 110° (опыт 113° 12'). Сообщ. II см. РЖХим, 1956, 67612.

Т. Ребане

68150. **О частоте колебания карбонильной группы в полициклических хинонах. Боде, Бертье, Пульман** (Sur la fréquence de vibration du groupement carbonyle dans les quinones polycycliques. Baudet J., M-me, Berthier G., Pullman B.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 4, 282—284 (франц.)

Проведенный авторами ранее (Berthier G. и др., J. chim. phys., 1952, 49, 365) расчет методом МО—ЛКАО частоты колебания $\nu_{C=O}$ в полициклич. хинонах привел при распространении на более сложные хиноны к противоречию с опытом. Это противоречие снимается, если улучшить расчет, приняв во внимание зависимость интегралов β связей CC от длины этих связей.

Расчет для пентаценохинона в этом приближении показал, что, несмотря на зависимость порядка связи C=O от выбора параметров, теория отражает эксперим. изменения $\nu_{C=O}$ в многоядерных n-хинонах. По мнению авторов, $\nu_{C=O}$ определяется в основном порядком связи, а также самополяризуемостью связи, но не ее полярностью; объяснено явление параллелизма между последней и γ. Н. Гамбарян

68151. Дисперсионная формула в металлической модели молекулы с сопряженными связями. Адамов М. Н., Милевская И. С., Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 3, 399—401

При использовании металлич. модели π-электронов поправочная функция 1-го приближения при выводе дисперсионной ф-лы с помощью теории возмущений, зависящих от времени, находится в аналитич. виде, а не в виде обычного разложения в бесконечный ряд. Пользуясь полученной при подстановке этой поправочной функции дисперсионной ф-лой, рассчитывается полная продольная поляризуемость для ряда полиенов (C_4, C_6, C_8, C_{10}) и полная оптич. поляризуемость бензола для D линии Na; соответствующие значения поляризуемости (в ат. ед.): 66, 296, 540, 12319, 56,3 — по-видимому, преувеличивают вклад π-электронов в поляризуемость. Н. Гамбарян

68152. Анализ и значение химических связей. I. II. Рокка (Analisi e significato dei legami chimici. I. II. Rocca Massimo), Chimica, 1955, **31**, № 3, 85—91; № 4, 139—143 (итал.)

I. Автор вводит новые энергетич. характеристики атомов и связей: энергию изоляции атома Q_s, которую надо затратить для изоляции атома из молекулы соответствующего элемента; Q_s равна сумме энергий простых полусвязей изолированного атома L_s $Q_s = mL_s$, где m — число связей, образуемых атомом. Для молекулы Q_s равна сумме Q_s всех составляющих ее атомов. Полная энергия любой молекулы $Q_t = Q_s + Q_f$, где Q_f — теплота образования молекулы из молекул элементов. Составлены таблицы Q_s и L_s для элементов периодической системы и таблицы энергетич. характеристик галогенидов, оксидов и сульфидов элементов групп I, II, III и IV, цианидов групп I и II, гидридов щел. металлов и неметаллов.

II. Изучение составленных ранее таблиц (см. выше) привело автора к выводу, что величина $R = Q_f / Q_s$ не определяет, как это можно было ожидать, скорости р-ции образования гетерогенной молекулы из гомогенных молекул. Автор вводит зависящий от условий р-ции фактор p, определяемый выражением для скорости р-ции $dG / dt = a(pR)^t$, и предлагает характеризовать связь «ионным отношением» R_i, определяемым как отношение «ионной функции» F_i к полной энергии связи $Q_t = a + Q_f + b$, где a и b означают Q_s отдельно для электроположительных и электроотрицательных элементов молекулы соответственно. «Ионная функция» определяется как $F_i = a + Q_f - b$. Н. Гамбарян

68153. Зависимость между электроотрицательностями атомов и валентно-электронными зарядами связей. Быков Г. В., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 2, 501—504

Предложены понятия «π- и σ-электронного заряда связи», под которыми подразумеваются доли π- и σ-электронного облака молекулы, приходящиеся на данную связь X′ — Y′. Подчеркивается, что в общем случае π- и σ-электронные заряды связей не равны целому числу электронов. Связи подразделяются на простые, образованные только σ-электронами, и сложные, образованные σ- и π-электронами, между которыми выделены 5 подтипов. Предложена схема определения электронных зарядов связей, основанная на положении, что валентно-электронное облако атома распределяется между связями, которые он образует с другими атомами, и прямо пропорционально электроотрицательности последних. Тогда для связи X′ — Y′ электронный заряд $A_{x'y'} = n_{x'} E_{y'} / \Sigma E_y + n_{y'} E_{x'} / \Sigma E_x$, где $n_{x'}$ и $n_{y'}$ — числа электронов, внесенных в систему соответственно атомами X′ и Y′, $E_{x'} / \Sigma E_x$ и $E_{y'} / \Sigma E_{y'}$ — соответственно отношения электроотрицательностей атомов X′ и Y′ к сумме электроотрицательностей атомов, непосредственно с ними связанных. В. Алексанян

68154. Электронная структура и канцерогенная активность ароматических углеводородов. Пюльман (Structure électronique et activité cancérogène des hydrocarbures aromatiques. Pullman Alberte, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 5, 595—603 (франц.)

Обзор результатов исследования зависимости канцерогенной активности (КА) ароматич. углеводородов (АУ) от их электронной структуры (ЭС). ЭС характеризовалась: энергией поляризации атомов углерода (ЭПУ), энергией ортополяризации (ЭОП) и энергией пара-поляризации (ЭПП). КА определяется наличием и характером двух участков молекулы: K-области (мезофенантреновая область), имеющей наинизшую ЭОП, и L-области (мезоантраценовая область), характеризующейся наинизшими значениями ЭПП и ЭПУ. Автор считает, что «взаимодействие» клеточных элементов с молекулой углеводорода, обладающего КА, происходит в K-области, тогда как активная L-область изменяет характер взаимодействия, снижая КА. K-область активна, когда ЭОП + ЭПУ (мин.) меньше или равна 3,31 β; L-область активна, когда ЭПП + ЭПУ (мин.) больше или равна 5,66 β. Произведено сопоставление опытных данных по КА с результатами расчета для большого числа АУ. При введении заместителя или гетероатома ЭС количественно характеризовалась изменением электрич. заряда K-области (Δq). Установлено возрастание КА в метилзамещенных 1,2-бензантрацена с возрастанием Δq. Атом N в акридинах снижает Δq и КА. В. Антонов

68155. Образование отрицательных ионов кислорода при столкновениях положительных ионов кислорода с молекулами газов. Фогель Я. М., Крупник Л. И., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 2, 209—220

При помощи двойной масс-спектрометрич. установки исследованы процессы образования отрицательных ионов при столкновениях ионов O_1^+ и O_2^+ с молекулами H_2, O_2 и N_2, сопровождающихся захватом двух электронов в каждом акте столкновения. Методика описана ранее (см. РЖФиз, 1956, 463). Процесс $O^+ \to O^-$ изучен для ионных пучков с энергией 15—41 *кэв*, $O_2^+ \to O_2^-$ для энергий 18 *кэв*. Величина σ для $O_1^+ \to O_1^-$ достигает 10^{-16} *см*^{2} и не зависит существенно от энергии ионов O_1^+ и от рода газа, заполняющего камеру столкновений. Для процесса $O_2^+ \to O_2^-$ $\sigma \sim 10^{-18}$ *см*^{2}. Существует зависимость величины сечения захвата двух электронов от рода сталкивающихся ионов ($O_1^+ \to O_1^-$; $H^+ \to H^-$. $O_2^+ \sim O_2^-$): сечение максимально в случае, когда дефект резонанса $\Delta E = 0$, и уменьшается при $\Delta E \neq 0$. Во всех исследованных процессах $\Delta E < 0$ и σ растет с уменьшением абс. значения ΔE. Е. Франкевич

68156. О диссоциации первичных ионов в масс-спектрометре. Тихомиров М. В., Колотыркин В. М., Туницкий Н. Н., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 5, 903—905

На масс-спектрометрах двух конструкций исследованы «дробные» пики $11^1/_{13}$ и $10^2/_7$ в масс-спектре CH_4

и 30,4 и 31,9 в масс-спектре *н*-бутана (процессы $CH^+ \rightarrow C^+ + H$, $CH_2^+ \rightarrow C^+ + 2H$, происходящие при столкновении с молекулами в анализаторе, и процессы $C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_6^+ + [CH_4]$, $C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_7^+[CH_3]$, которые, как показано, происходят не только спонтанно, но и за счет соударений). Для пиков $11^1/_{13}$ и $10^2/_7$ показано, что вероятность диссоциации возрастает в 200 раз при снижении энергии иониз. электронов с 70 до 25 *эв*, что связано, по-видимому, с возбуждением CH^+ и CH_2^+ при низких энергиях электронов. Поперечное сечение диссоциации при 70 *эв* по порядку величины найдено равным $1 \cdot 10^{-16}$ *см*². Относительная интенсивность пика 31,9 растет с увеличением энергии электронов, но зависит от давления, что связано, возможно, с тем, что спонтанный распад ионов и распад их при соударениях по-разному зависят от энергии электронов. Е. Франкевич

68157. Изучение некоторых ароматических углеводородов методом электронного удара. Реакции ароматических углеводородов. Филд, Франклин (Electron impact studies of some aromatic hydrocarbons. Implications regarding certain aromatic reactions. Field F. H., Franklin J. L.), J. Chem. Phys. 1954, **22**, № 11, 1895—1904 (англ.)

Методом электронного удара измерены ионизационные потенциалы (*I*) некоторых алкилзамещенных бензолов. Результаты измерений подтверждают значения, предвычисленные по методу эквивалентных орбит (см. РЖХим, 1953, 6050). Измерены потенциалы появления различных алкилзамещенных бензил-ионов и показано, что энергия этих ионов не зависит от заместителей в бензольном кольце. Соответствующие значения, полученные для алкилзамещенных фенил-ионов, представляются менее закономерными; они могут быть понятными, если предположить, что эти ионы изомеризуются в бензил-ионы. Обсуждено значение полученных результатов для различных химических реакций. Найдено, что теплоты образования фенильного и этилфенильного радикалов равны соответственно 66 и 49 *ккал/моль*. Резюме авторов

68158. Масс-спектрометрическое исследование реакций органических молекул на стенках при высоких температурах. Осбергхаус, Тауберт (Massenspektrometrische Untersuchungen von Wandreaktionen organischer Moleküle bei hohen Temperaturen. Osberghaus O., Taubert R.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **4**, № 5/6, 264—285 (нем.)

Изучались масс-спектры CH_4, C_2H_6, C_3H_8, *н*- и *изо*-C_4H_{10}, $C(CH_3)_4$, CH_3Cl и $Pb(CH_3)_4$. Давление исследуемого газа в ионизационной камере подбиралось так, чтобы длина свободного пробега была в ~40 раз больше размеров камеры. Показано, что при повышении т-ры от 200 до 1200° ток мол. ионов уменьшается, а осколочных — возрастает. Методом экстраполяции разностей ионизационных напряжений определены (в *эв*) следующие потенциалы появления: CH_3^+ [радикал из $Pb(CH_3)_4$] 9,88 ± 0,05 (600—900°); CH_4^+ (метан) 13,14 ± ± 0,06 (650—890°); CH_3^+ (метан) 14,28 ± 0,09 (750—1200°); CH_3^+ (этан) 14,2 ± 0,3 (200—1100°); CH_3^+ (пропан) 18,5 (870—1130°); CH_3^+ (*н*-бутан) 16,5 (250—880°); CH_3^+ (изобутан) 16,7 (200—850°); CH_3^+ (тетраметилметан) 17 (200—830°); CH_3^+ (метилхлорид; процесс $e + CH_3Cl \rightarrow 2e + CH_3^+ + Cl$) 13,8 (220—1120°). Определен потенциал ионизации радикала CH_3 (9,88 ± ± 0,05 *эв*). При исследовании р-ции на стенке при т-рах выше 600° для установления механизма р-ции и вычисления энергии активации, методом отклоняющего поля, измерялась начальная кинетич. энергия ионов. См. Berry C. E., Phys. Rev., 1950, **78**, 597.

Е. Франкевич

68159. Изучение масс-спектров бромциклопентана и трех бром-*н*-пентанов. Д'Ор, Хейнс, Моминьи (Etude du spectre de masse du bromocyclopentane et des trois bromo-*n*-pentanes. D'Or L., Heyns H., Momigny J.), Ann. Soc. scient. Bruxelles, 1957, Sér. **1, 71**, № 1, 61—65 (франц.; рез. англ.)

Изучение метастабильных ионов, образующих дробные пики в масс-спектрах бромциклопентана (I) и трех бром-*н*-пентанов (II), а также зависимости относительной интенсивности осколочных ионов от энергии электронов позволили установить схему образования основных ионов в этих масс-спектрах. Показано, что поведение (I) и 1- и 3- (II) под действием электронной бомбардировки, в частности, распределение интенсивностей в группе C_3 для трех указанных в-в, сходно. Однако в масс-спектре 2-(II) большой ток ионов $C_4H_7^+$ наблюдается наряду с весьма малым кол-вом ионов группы C_4 в масс-спектре (I). Е. Ф.

68160. Электронографическое и магнитное исследование *бис*-ацетилацетоната никеля (2+). Сибата, Кисита, Кубо (Electron diffraction investigation and magnetic measurements on nickel (II) bisacetylacetone. Shibata S., Kishita M. Kubo M.), Nature, 1957, **179**, № 4554, 320—321 (англ.)

При электронографич. исследовании паров *бис*-ацетилацетоната никеля при 170° получена кривая радиального распределения с пиками 1,90 Ni — O; 2,84 Ni—C¹, 3,20 Ni—C² и 4,25 Ni—C⁴. Теоретич. кривая интенсивности с параметрами в пределах <ONiO 84—110°, C¹—C² 1,32—1,57; C¹—C⁴ 1,51—1,54 лучше совпадает с визуальной кривой, чем рассчитанная для тетраэдрической модели. Для плоской модели найдено <ONiO 94±4°; C¹—C² 1,37±0,05 C¹—O¹ 1,30±0,06 C¹—C⁴ 1,51—1,54 A. Однако плоская модель противоречит данным магнитных измерений, которые установили наличие магнитного момента 3,15—3,22 μ_B, не зависящего от т-ры (в интервале т-р 19—200°). Возможное качественное объяснение дано в работе Буллена (РЖХим, 1956, 67695), предположившего октаэдрическое строение молекулы. Рентгенографич. исследование порошков, полученных сублимацией в вакууме и нагретых до 170°, показало, что при нагревании происходит изменение кристаллич. структуры. Е. Шугам

68161. Распределение вращательной интенсивности в полосе OH. Ниномия (Rotational intensity distribution of the OH band. Ninomiya Masayoshi), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 9, 970—974 (англ.)

Исследован спектр полосы (*O*, *O*) OH $^2\Sigma - ^2\Pi$ (λ = =3064 A), возбужденный в тлеющем разряде при наличии паров H_2O. Распределение интенсивностей во всех ветвях спектра имеет, кроме максимума при малых $K \sim 2$—3, второй максимум при $K = 19$. Максвелл-больцмановское распределение между вращательными состояниями выполняется лишь при малых *K*. Отношение высоты двух пиков зависит от давления, радиуса разрядной трубки и типа разряда, но не зависит от разрядного тока. Интенсивность полосы пропорциональна разрядному току. Этот же спектр исследован и при возбуждении электронным ударом при малых энергиях электронов (напряжение 15—75 *в*). В нем также имеются два максимума в распределении интенсивностей вращательных полос; при этом отношение максимумов резко меняется при напряжении до 20 *в* (чем ниже энергия электронов, тем больше максимум при малых *K*) и остается почти неизменным при более высоком напряжении. Предложено следующее объяснение наблюдаемой аномалии в распределении интенсивностей (Niira K., J. Phys. Soc. Japan, 1949, **4**, 230; 1952, **7**, 193) имеются два нестабильных возбужденных состояния молекул H_2O ($^1A_1^*$ и $^3B_2$), через которые H_2O диссоциирует на атом H и возбуж-

денный радикал OH* в состоянии $^2\Sigma$. Сечение возбуждения $^3B_2$ быстро убывает с ростом энергии электронов, так что при больших энергиях электронов играет роль лишь состояние $^1A_1$*. Таким образом, оказывается, что вращательный момент радикалов OH*, образовавшихся через состояние $^1A_1$*, больше, чем образовавшихся через состояние $^3B_2$. В цитированной работе предполагалось обратное. В случае вакуумного разряда величина максимума интенсивности при малых *K* тем больше, чем больше доля медленных электронов. Т. Бирштейн

68162. О спектре поглощения азота в дальней ультрафиолетовой области. Астуэн, Гранье (Sur le spectre d'absorption de l'azote dans l'ultraviolet extrême. Astoin Nicole, M-lle, Granier Janine), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 10, 1350—1353 (франц.)

Изучен спектр поглощения газообразного N_2 в области 150—1000 А и обнаружен ряд континуумов, приписываемых либо ионизации, либо диссоциации молекулы N_2. В. Дианов-Клоков

68163. Анализ тонкой структуры после поглощения NO в шумановской области. Барроу, Мишер (Fine structure analysis of NO absorption bands in the Schumann region. Barrow R. F., Miescher E.), Proc. Phys. Soc., 1957, **A70**, № 3, 219—222 (англ.)

Проведен вращательный анализ полос поглощения NO в далекой УФ-области. Исследованы полосы 0—0, 1—0, 2—0, 3—0 и 4—0 ϵ-системы ($D^2\Sigma^+ - X^2\Pi$); 4—0, 5—0 γ-системы ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$); 8—0, 13—0 и 17—0 β-системы ($B^2\Pi - X^2\Pi$); а также некоторые другие полосы, отнесенные к новым системам. Найдены вращательные постоянные для состояний $A^2\Sigma^+$, $B^2\Pi$, $D^2\Sigma^+$. В результате классифицированы все полосы поглощения > 1600 А. Более коротковолновые полосы 1546 и 1493 А, возможно, представляют собой члены двух серий Ридберга, сходящихся к одному пределу. В. Дианов-Клоков

68164. Вращательный анализ полос $A^3\Pi_0+$, $B^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$ систем монофторида галлия. Барроу, Додсуэрт, Зееман (Rotational analysis of bands of the $A^3\Pi_0+$, $B^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$ systems of gallium monofluoride. Barrow R. F., Dodsworth P. G., Zeeman P. B.), Proc. Phys. Soc., 1957, **A70**, № 1, 34—40 (англ.)

Проведен вращательный анализ полос испускания систем $A^3\Pi_0+ - X^1\Sigma^+$ и $B^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$ GaF. Для обоих систем удалось полностью анализировать полосы 0—0 изотопич. молекул $Ga^{69}F$ и $Ga^{71}F$, и частично — полосы 0—1 системы B—X. Приведены мол. постоянные $Ga^{69}F$. Межъядерное расстояние в основном состоянии равно $r_e'' = 1{,}775$ А; энергия диссоциации для $Ga^{69}F$ $D_0'' = 143{,}3$ *ккал/моль*. В. Дианов-Клоков

68165. Перенос энергии в органических кристаллах. Пестей, Змерли (Transfert d'énergie dans les cristaux organiques. Pesteil Paul, Zmerli Adnan), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 20, 1506—1509 (франц.)

Высказывается предположение, что при переносе энергии возбуждения в органич. кристаллах имеет место деформация молекул, воспринимающих энергию, в результате чего электрон возвращается не на нулевой уровень основного состояния, а на возбужденные колебательные уровни этого состояния. Потеря на колебательную энергию основного состояния равна кинетич. энергии переноса. Авторы связывают с этой потерей энергии «неполноту» спектров фосфоресценции некоторых ароматич. кристаллов, состоящую в отсутствии излучения в области, простирающейся от частоты чисто электронного перехода на расстояние поверхностных и внутренних дефектов в кристаллах ~1500 $см^{-1}$ в сторону низких частот. Возникновение при их растирании приводит к затруднению переноса энергии и наблюдается «полный» спектр, характерный для непосредственно возбуждаемых молекул. Перенос возбуждения затрудняется также при наличии в кристаллич. решетке кислорода; присутствие гидрохинона, напротив, способствует переносу в кристаллах нафталина. П. Феофилов

68166. «Ловушки» в органической люминесценции. Змерли, Пестей (Trappes en luminescence organique. Zmerli Adnan, Pesteil Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 22, 1757—1759 (франц.)

Анализируя данные о низкотемпературных спектрах органич. кристаллов, авторы приходят к выводу о том, что в процессе испускания света электроны переходят в основное состояние не с наиболее низкого возбужденного уровня O′, а с колебательных уровней, расположенных у бензола на 924 $см^{-1}$, а у нафталина на 1023 $см^{-1}$ выше уровня O′. Таким образом, уровень O′ может рассматриваться как «ловушка» для электронов. Высказывается предположение о возможности обнаружения этих ловушек методом термолюминесценции; для бензола можно ожидать появления максимумов на кривых термич. высвечивания при 43 и 86° К. П. Феофилов

68167. Спектры фосфоресценции органических кристаллов при 20° К. Змерли, Пестей, Пестей (Spectres de phosphorescence de cristaux organiques à 20° K. Zmerli Adnan, Pesteil Paul, Pesteil Louise), Cahiers phys., 1956, № 71—72, 55—57 (франц.)

Краткий обзор результатов, полученных авторами при исследовании спектров фосфоресценции ароматич. кетонов (РЖХим, 1955, 33826), бензола (РЖХим, 1956, 24832, 24834, 60758) и нафталина (Pesteil P, C. r. Ac. Sc. 1952, **235**, 150; РЖХим, 1956, 35005, 77304; 1957, 7192), при низких т-рах (РЖХим, 1956, 21703). П. Феофилов

68168. Влияние концентрации на фосфоресценцию растворов ароматических соединений при низкой температуре. Тепляков П. А., Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 2, 269—271

Более подробное изложение этой работы см. РЖХим, 1957, 10870.

68169. Комплексы металлов второй и третьей переходных групп. I. Спектры кристаллического поля Rh (3+) и Ir (3+). II. Спектры кристаллического поля и миграционных переходов Ru (2+), Ru (3+), Ir (4+) и Pt (4+). III. Спектры поглощения комплексов Rh (3+) и Ir (3+) Марселя Делепина. IV. Полосы миграционных переходов в комплексах Марселя Делепина и перенос заряда от трехвалентного иридия к пиридину. Некоторые замечания относительно промежуточной связи в галоидных комплексах и в ионе уранила. Йоргенсен (Complexes of the 4d- and 5d-groups. I. Crystal field spectra of rhodium (III) and iridium (III). II. Crystal field and electron transfer spectra of ruthenium (II) and (III), iridium (IV) and platinum (IV). III. Absorption spectra of Marcel Delépine's rhodium (III) and iridium (III) complexes. IV. Electron transfer bands with special application to M. Delépinés complexes and a transition from iridium (III) to pyridine, with some remarks about intermediate coupling in halide complexes and the uranyl ion. Jørgensen Chr. Klixbüll.), Acta chem. scand., 1956, **10**, N 4, 500—517, 518—534; 1957, **11**, N 1, 151—165, 166—178 (англ.)

I. Исследованы спектры поглощения октаэдрич. комплексных ионов $RhBr_6^{3-}$, $RhCl_6^{3-}$, $RhOx_3^{3-}$, $Rh(H_2O)_6^{3+}$, $Rh(NH_3)_5J^{2+}$, $Rh(NH_3)_5Br^{2+}$, $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$, $Rh(NH_3)_5OH^{2+}$, $Rh(NH_3)_5H_2O^{3+}$, $Rh(NH_3)_6^{3+}$, $RhEn_3^{3+}$, $Rh(NH_3)_5NO_2^{2+}$, $IrBr_6^{3-}$, $IrCl_6^{3-}$, $Ir(NH_3)_5Cl^{2+}$, $IrEn_2^{3+}$,

В согласии с теорией в спектрах найдены полосы переходов из основного синглетного состояния (конфигурация γ_5^6) на уровни $^3\Gamma_4$, $^3\Gamma_5$, $^1\Gamma_4$ и $^1\Gamma_5$ конфигурации $\gamma_5^5\gamma_3$. Изучено поведение перечисленных ионов в HCl и $HClO_4$. Показано, что при этом имеет место внедрение воды в координационную сферу с вытеснением первоначальных аддендов. Изменения положения полос поглощения в ряду $Rh(NH_3)_6^{3+}$, $Rh(NH_3)_5X^{2+}$ (X—NO_2^-, J^-, Br^-, Cl^-, OH^-, H_2O), $RhOx_3^{3-}$, $RhEn_3^{3+}$, $Ir(NH_3)_5Cl^{2+}$ и $IrEn_3^{3+}$ находятся в соответствии с положением соответствующих аддендов в спектрохим. ряду. Наблюдающееся увеличение интенсивности интеркомбинационных полос $^1\Gamma_1 — {}^3\Gamma_4$ и $^1\Gamma_1—{}^3\Gamma_5$ при переходе от Co (3+) к Rh (3+) и Ir (3+) объясняется соизмеримостью величины $E_1—E_2$ (разность энергий γ_5 и γ_3 электронов) и ξ_0 (константы спин-орбитального расщепления) у элементов *4d*- и *5d*-групп, ведущей к заметным отклонениям от *LS*-связи.

II. Исследованы спектры поглощения $IrCl_6^{2-}$, $IrBr_6^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$, $PtBr_6^{2-}$, PtJ_6^{2-}, $Pt(NH_3)_6^{4+}$, $Pt(NH_3)_5Cl^{3+}$, $RuCl_6^{3-}$ (?), $RuBr_6^{3-}$ (?) и Ru (2+) в 2 *M* HCl. В спектре поглощения комплексов Ir (4+) и Pt (4+) наряду со слабыми полосами кристаллич. поля наблюдаются интенсивные полосы поглощения, интерпретируемые как переходы π-электронов аддендов на свободные ячейки α^n-оболочки центрального иона (миграционные переходы). Подчеркивается аналогия в спектрах поглощения комплексов Pt(4+) с комплексами Ir(3+) и Rh(3+), обусловленная общностью электронных конфигураций центральных ионов. Рассмотрен вопрос о связи теории МО с теорией кристаллич. поля в конкретном применении к октаэдрич. комплексам. Показано, что модель, на которой основана теория кристаллич. поля, и представления Паулинга о гибридизации d^2sp^3 являются предельными случаями теории МО. Полосы кристаллич. поля в рамках теории МО эквивалентны переходам между орбитами γ_{5g} и γ_{3g}.

III. Исследованы спектры поглощения р-ров *цис*-$Rhox_2Cl_2^{3-}$, *транс*-$Rhox_2Cl_2^{3-}$, *цис*-$Rhpy_2Cl^-$, (py — пиридин), *транс*-$Rhpy_2Cl_2^-$, 1,2,6-$Rhpy_2Cl_3$, $Rhpy_4Cl_2^+$, $IroxCl_4^{3-}$, *цис*-$Irox_2Cl_2^{3-}$, *транс*-$Irox_2Cl_2^{3-}$, $IrCl_5(H_2O)^{2-}$, $IrpyCl_5^{2-}$, *цис*-$Irpy_2Cl_4^-$, *транс*-$Irpy_2Cl_4^-$, 1,2,3-$Irpy_3Cl_3$, 1,2,6-$Irpy_3Cl_3$, $Irpy_4Cl_2^+$, *цис*-$Irpy_2Cl_3(H_2O)$ (изомер, полученный при освещении солнечным светом водн. р-ра *цис*-$Irpy_2Cl_4^-$, далее солнечный изомер), *цис*-$Irpy_2Cl_3OH^-$ (солнечный изомер, из щел. р-ра *цис*-$Irpy_2Cl_4^-$), *цис*-$Irpy_2Cl_3(H_2O)$ (получен нагреванием водн. р-ра *цис*-$Irpy_2Cl_4^-$ в автоклаве при 135° (далее автоклавный изомер)), *цис*-$Irpy_2Cl_3(OH)^-$ (автоклавный изомер, из щел. р-ра *цис*-$Irpy_2Cl_4^-$), *транс*-$Irpy_2Cl_3(H_2O)$, *транс*-$Irpy_2Cl_3(OH)^-$, $Irpy(NH_3)_4Cl^{2+}$, $Irpy_2(NH_3)_3H_2O^{3+}$, $Irpy_2(NH_3)_3OH^{2+}$, $Irpy_2(NH_3)_2Cl^{2+}$, $Irpy_2(NH_3)_2Cl_2^+$, $IrBr_6^{3-}$, $IrBr_5(H_2O)^{2-}$, $Irpy_2Br_4^-$, 1,2,3-$Irpy_3Br_3$ и 1,2,6-$Irpy_3Br_3$. В спектрах *цис*-изомеров родиевых комплексов 1 полоса поглощения (соответствующая переходу на возбужденный синглетный уровень) расположена при длинах волн, соответствующих вычисленным путем интерполяции между положениями этой же полосы в спектрах комплексов с 6 одинаковыми аддендами. В спектрах поглощения *транс*-изомеров эта полоса расщеплена на 2 компоненты. Объяснение этого факта возможно лишь при допущении, что в поле тетрагональной симметрии имеет место взаимодействие двух $^1\Gamma_{t_5}$ уровней. В спектрах комплексов Ir (3+) полосы синглетных переходов перекрыты интенсивными полосами миграционных переходов $C_2O_4^{2-}$ и поглощением пиридина. Полосы триплетных переходов наблюдаются и они интенсивны, что приписывается наличию промежуточного типа связи. Кислотность воды, входящей в координационную сферу в комплексах Ir(3+) возрастает с увеличением положительного заряда комплекса, но в меньшей степени, чем это наблюдается для комплексов Co(3+) и Cr(3+).

IV. В исследованных выше комплексах трехвалентного иридия найдены новые широкие полосы в области 29 000—35 000 *см*$^{-1}$, интерпретированные как полосы переходов с миграцией электрона от иона иридия на возбужденную π-орбиту пиридина. Количественная оценка энергии такого перехода при помощи модельных соединений плохо согласуется с такой интерпретацией, что объясняется изменением равновесных расстояний в возбужденных состояниях и влиянием аддендов на энергии молекулярных орбит. Полосы переходов такого типа найдены в спектрах поглощения α,α-дипиридиловых и орто-фенантролиновых комплексов Fe^{2+} и Ni^{2+}. Рассмотрены полосы поглощения в спектрах галоидных комплексов, интерпретируемые как переходы с переносом элемента от иона галоида к центральному иону. Дублетная структура этих полос ранее приписывалась переходам на два возможных уровня $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$ образующегося атома галоида. Найденное автором отношение интенсивностей компонент дублета обратно тому, которого следовало ожидать из теоретич. соображений. Предлагается другая интерпретация этих полос как переходов электрона в линейном поле аддендов в приближении связи промежуточного типа. В свете развитых представлений рассмотрены особенности поглощения диоксиионов актинидов. В. Алексанян

68170. Аномальное спектральное поглощение ионов неодима в комплексах. Виккери (Anomalous spectral absorption of complexed neodymium ions. Vickery R. C.), Nature, 1957, 179, № 4560, 626—627 (англ.)

Исследованы спектры поглощения комплексов Nd^{3+} с моно-, ди- и поликарбоновыми к-тами, α-кетокислотами, оксикислотами и аминокислотами. В спектрах поглощения Nd^{3+} в комплексах полосы смещены от нормальных положений, обладают повышенной интенсивностью и уширены за счет штарковского расщепления. Сопоставление смещений, $\Delta\lambda$, полосы 576 *мμ* с lg *K* к-т показывает на наличие корреляции между $\Delta\lambda$ и $\lg \overline{K}$, причем у комплексов с монокарбоновыми к-тами и α-кетокислотами при понижении $\lg\overline{K}$ $\Delta\lambda$ растет. При переходе к ди- и поликарбоновым к-там наблюдается разрыв кривой корреляции. Изменяется также характер зависимости $\Delta\lambda$ от $\lg \overline{K}$: $\Delta\lambda$ увеличивается с ростом $\lg \overline{K}$. В. Алексанян

68171. Спектры поглощения подкисленных растворов молибдата натрия. II. Куп, Тислтуэйт (The absorption spectra of acidified molybdate solutions. II. Coope P. J., Thistlethwaite W. P.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 3, № 1, 24—27 (англ.)

Изучены спектры поглощения 0,005—0,1 *M* р-ров Na-молибдата (I), подкисленных $HClO_4$ (II) (при конц-иях II 0,04—0,44 *M*); найдено, что данной конц-ии I соответствует некоторая оптимальная конц-ия II, при которой наблюдается максим. поглощение; оптимальная конц-ия II является линейной функцией конц-ии I. Наблюдаемые факты объяснены в предположении р-ции $nMoO_4^{2-} + 2nH^+ = (MoO_3)_n + nH_2O$. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 57234. А. Сергеев

68172. Об интеркомбинационных переходах в спектрах комплексных ионов металлов переходных групп. Хартман, Шлефер (Über Interkombinationsspektren von Komplexionen der Übergangsmetalle. Hartmann H., Schläfer H. L.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 6, 648—657 (нем.)

Обзор работ авторов и их сотрудников. Библ. 25 назв. В. А.

68173. Связь между спектрами поглощения и химическим строением соединений, содержащих ароматические ядра и сопряженные двойные связи. Пануз (Corrélations entre les spectres d'absorption et les structures chimiques de composés à noyaux aromatiques et à doubles liaisons conjuguées. Panouse Jacques J.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11—12, 1568—1573 (франц.)

Ур-ние Хираяма $(\lambda_{(макс)})^2 = a + B/1 - C^N$) ($a$, C — эмпирич. коэф., B — линейная функция n_D^{20}) (РЖХим, 1955, 33821; 1956, 15294, 18499), связывающее λ первого максимума поглощения полиеновых и *п*-полифенильных соединений с числом однородных хромофоров в молекуле, усовершенствовано изменением эмпирич. коэф. и введением дополнительных поправочных членов для учета влияния заместителей как у атомов углерода, связанных двойной связью, так и в α-положении к последней. Введение гетерохромофорной группы или вообще всякой группы, вызывающей батохромный сдвиг, сравнительно с исходной гомохромофорной системой, можно учесть, вводя поправочные факторы K и x, зависящие от природы гетерохромофора. Показано, что исправленное ур-ние пригодно также для α,ω-дифенил- и α,α,ω,ω-тетрафенилполиенов и *п*-фенильных углеводородов, если рассматривать ароматич. соединения как полиены, замещенные гетерохромофорами, причем a, B и C сохраняют значения, данные Хираяма. Произведен расчет $\lambda_{(макс)}$ 70 соединений указанных типов, причем найдено хорошее совпадение с опытными данными (максим. расхождение 5 *мμ*). А. Сергеев

68174. Электронные спектры и структура хинонов. Сидман (The electronic spectra and structure of the quinones. Sidman Jerome W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4567—4572 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1957, 50424) изучены электронные спектры 9,10-антрахинона (I) и 1,4-нафтохинона (II) при 77° К и 4° К в монокристаллах толщиной 5—30μ в поляризованном свете. Спектр поглощения I обнаруживает сильный дихроизм в плоскости спайности, причем поглощение света, поляризованного вдоль направления роста, гораздо слабее, чем для света, поляризованного в перпендикулярном направлении. Это можно объяснить, если момент перехода лежит в плоскости молекулы и перпендикулярен молекулярной оси О—О, как было найдено для $n-\pi^*$-переходов и для нижнего $\pi-\pi^*$-перехода в *п*-бензохиноне (III). Отвергается утверждение, что для I поглощение, поляризованное в плоскости колец, «батохромно» к свету, поляризованному перпендикулярно к кольцам, так как спектр при низкой т-ре не обнаруживает дихроич. расщепления (менее 3 *см*$^{-1}$). Переходы $n-\pi^*$ в высших хинонах сложнее, чем в III, что, в частности, обусловлено наличием 2 электронных переходов в этой области, так как имеются 2 *п*-орбиты, которые почти вырождены (случайное вырождение). Основное поглощение I обусловлено двумя синглет-синглетными переходами $^1U \leftarrow {}^1A$, для которых произведено подробное отнесение по аналогии с III. Переходами О — О в I могут быть полосы 23 656 и 23 729 *см*$^{-1}$. Дополнительное поглощение в области низких частот, соответствующее переходу $^3U \leftarrow {}^1A$, не обнаружено для кристаллов I толщиной в несколько сот μ, что позволяет считать сам переход $^3U \leftarrow {}^1A$ в I значительно более слабым, чем соответствующий переход в III. Поглощение, отвечающее переходу $^1U \leftarrow {}^1A$ в кристаллах II не обнаруживает заметного дихроизма в плоскости спайности. Отнесение частот в этой области произведено так же, как для I, причем относительно перехода $^3U \leftarrow {}^1A$ сделано заключение, аналогичное I. Сравнение с III показывает, что замещение в III вызывает сдвиг перехода $n-\pi$ в сторону больших энергий из-за повышения возбужденного состояния при смещении электронов от О к кольцам. Переходы $\pi-\pi^*$ в хинонах отнесены в классификации Платта (Platt J. R., J. Chem. Phys., 1949, 17, 484; 1950, 18, 1168) к $^1L_b - {}^1A$ (слабое поглощение в области 30 000 *см*$^{-1}$) и $^1B_b - {}^1A$ (сильное поглощение в области 40 000 *см*$^{-1}$). Е. Шусторович

68175. Влияние растворителя на электронные спектры внутримолекулярно-ионоидных ароматических соединений. Липперт, Молль (Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Elektronenspektren innermolekular-ionoider aromatischer Verbindungen. Lippert E., Moll F.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 9, 718—724 (нем.)

Изучалось влияние р-рителя на положение длинноволновых максимумов поглощения и максимумов флуоресценции (Ф) соединений, которые можно разделить на 2 типа в зависимости от соотношения диполярных структур в возбужденном и основном состояниях (первые в основном состоянии преимущественно неполярны, вторые — полярны). Найдено, что влияние р-рителя на положение максимумов поглощения и Ф для всех соединений 1-го типа подобно. Положение максимума Ф более чувствительно к р-рителю, чем максимума поглощения. В смесях из полярных и неполярных р-рителей положение полос Ф зависело также от соотношения компонент смеси: чем больше часть полярного компонента, тем длиннее волны Ф. Число полос Ф не зависело от природы р-рителя, даже в случае образования водородных связей. У соединений 2-го типа найдена сильная зависимость положения полосы поглощения от р-рителя. Для соединений 1-го типа обнаружено, что чем более р-ритель способствует образованию полярных структур, тем более батохромно сдвинуто поглощение. Наоборот, при торможении этого образования поглощение сдвинуто гипсохромно. В среднем батохромный сдвиг поглощения увеличивается с ростом показателя преломления р-рителя. Тот же эффект наблюдался при переходе от насыщ. р-рителей к ненасыщенным. В полярных р-рителях Ф соединений 1-го типа, благодаря ориентационной поляризации, сильно сдвинута в красную область спектра, а поглощение соединений 2-го типа в синюю. Средняя энергия присоединения *н*-C_4H_9Cl к 4-диметиламино- и к 4-метокси-4'-нитростильбену в изооктане (предполагается, что зависимость сдвига частоты максимума Ф от состава смеси р-рителей может быть представлена гиперболической функцией) оценена в 2 или 1,5 *ккал*. на 1 *моль* *н*-C_4H_9Cl. О. Гайсинская

68176. Интегралы остова 2-πр-электронов в молекуле кислорода. Монтальди, Фьески (Integrali di «core» per elettroni 2pπ nella molecola di ossigeno. Montaldi E., Fieschi R.), Nuovo cimento, 1956, 4, Suppl. № 2, 1057—1058 (итал.)

Для 2πр-электронов остова молекулы O_2 вычислены кулоновский α и обменный интегралы β. При этом предполагалось, что гамильтониан 2πр-электронов можно записать в виде суммы операторов кинетич. и потенциальной энергии, не зависящей от координат других электронов. Это эквивалентно предположению, что взаимодействие электронов можно учесть выбором подходящей константы экранирования. Величины α и β выражаются через потенциал ионизации 2πр-электрона и табулированные интегралы. Е. Никитин

68177. Исследования в области гетероциклов: УФ-спектры поглощения и хромофорные свойства. Часть II. Изатины. Манджини, Пассерини

(Ricerche sugli eterociclici: spettri di assorbimento u. v. e proprietà cromoforiche. Nota II. Isatine. Mangini Angelo, Passerini Riccardo), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 7-8, 840—880 (итал.)

Изучены спектры поглощения (СП) в УФ- и видимой области: изонитрозоацетанилида (Iа) и его производных: 2-, 3- и 4-CH_3 (**Iб—г**); 2,4-$(CH_3)_2$ (**Iд**); 2-, 3- и 4-Cl (**Iе—з**); 2-, 3- и 4-OCH_3 (**Iи—л**); N-метилизонитрозоацетанилида (**IIа**) и его производных: 2- и 4-CH_3 (**IIб—в**); 2,4-$(CH_3)_2$ (**IIг**); 2-, 3- и 4-Cl.(**IIд—ж**); 2- и 4-OCH_3 (**IIз—и**); N-бензилизонитрозоацетанилида (**III**); изатина (**IVа**) и его производных: 4-, 5-, 6- и 7-CH_3 (**IVб—д**); 5,7-$(CH_3)_2$ (**IVе**): 4-, 5-, 6- и 7-Cl (**IVж—к**); 5-, 6, и 7-OCH_3 (**IVл—н**); N-метилизатина (**Vа**) и его производных: 4-, 5-, 6- и 7-CH_3 (**Vб—д**); 5,7-$(CH_3)_2$ (**Vе**); 4-, 5-, 6- и 7-Cl (**Vж—к**); 5-, 6- и 7-OCH_3 (**Vл—н**); о-метилизатина (**VI**); метилизатоида (**VII**); N-ацетильных производных **IVа (VIIIа)**, **IVб (VIIIб)**, **IVв (VIIIв)**, **IVг (VIIIг)**, **IVж (VIIIд)**, **IVз(VIIIе)**, **IVи (VIIIж)**; 1,3-дикетогидриндена в спирте, в отдельных случаях в кислых и щел. р-рах. Приводятся кривые СП, $\lambda_{(макс)}$ и lg ε. Полоса поглощения (ПП) ~275 *мµ* у **I** — модифицированного типа B_{2u}; влияние заместителей следует порядку $CH_3 < Cl < OCH_3$; в **Iб** отчетливо выражен стерич. эффект; в **Iи** возможна циклизация за счет Н-связи. СП **IIа—и** в спирте резко отличаются от СП **Iа—л** малой избирательностью поглощения; в щел. р-ре СП **I** и **II** аналогичны, так как обусловлены возбуждением общей системы — $\dot{N}(H, CH_3)COCH{=}NO$. В СП **IVа** ПП отнесены: 210—220 *мµ* к переходу типа E_{1u}, **243** *мµ* — B_{1u} (или E_{2g}) 296—298 *мµ* — B_{2u}; 416 *мµ* — глиоксамидная ПП (система — NHCOCO); СП **IVб—м** аналогичны; в **IVн** B_{1u} гипсохромно смещена вследствие резонанса. **VIIIа—е** обнаруживают гипсохромный сдвиг, сравнительно с соответствующими **IV**. СП **Vа—н** аналогичны незамещ. **IV**. **VI**, будучи химически отличным от **Vа** и **IVа**, спектрально эквивалентен им. Исследовано влияние полярности р-рителей на ПП B_{2u} и глиоксамидную у **Vа—д, к и н**. **Iа—л** получены модифицированным методом Зандмайера (Helv. chim. acta., 1919, 2, 234) из $CCl_3C(OH)_3$ (**IX**), NH_2OH и $ArNH_2$ и перекристаллизованы из воды; перечисляются **I**, т. пл. в °С: **Iа**, 175; **Iб**, 120; **Iв**, 146; **Iг**, 165; **Iд**, 166—168; **Iе**, 151—152; **Iж**, 156—157; **Iз**, 166; **Iи**, 143—144; **Iк**, 170; **Iл**, 179. **IIи** получен следующим образом: к р-ру 8 *г* **IX** и 212 *г* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в 100 *мл* воды прибавлен р-р 5 *г* N-метил-*n*-анизидина в 25 *мл* воды + 3,7 *мл* конц. HCl, затем р-р 9,6 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 45 *мл* воды (100°, 2 мин.), выход ≤20%, т. пл. 141°. **IIа—з** получены аналогично, перечисляются **II**, т. пл. в °С: **IIа**, 174—175; **IIб**, 170; **IIв**, 173; **IIг**, 100; **IIд**, 153—154; **IIе**, 162; **IIж**, 150—152; **IIз**, 162. Аналогично синтезирован **III**, т. пл. 148°. **IVа—м** синтезированы по Зандмайеру (Sandmeyer, 1919, 2, 234) циклизацией соответствующих **I** в конц. H_2SO_4 (60—75°), перечисляются **IV**, т. пл. в °С: **IVа**, 199; **IVб**, 195,5; **IVв**, 187; **IVг**, 191,5; **IVд**, 266; **IVе**, 443 (sic!); **IVж**, 254; **IVз**, 252; **IVи**, 258; **IVк**, 184; **IVл**, 200; **IVм**, 229. **IVн** получен окислением 7,7-диметоксииндиго Cr_2O_3, т. пл. 241—242° (из спирта). **Vа—н** синтезированы одним из 2 способов: метилированием соответствующего **IV**, напр., **Vб** получен действием 5 *г* $(CH_3)_2SO_4$ на р-р 1,8 *г* **IVб** в 18 *мл* 10%-ного NaOH (~ 20°, ~0,5 ч.); циклизацией соответствующего **II**, напр., **Vе**, получен р-цией 1,8 *г* **IIг** и 10 *мл* конц. H_2SO_4 (65—80°); перечисляются **V**, т. пл. в °С: **Vа**, 135,5; **Vб**, 165; **Vв**, 152; **Vг**, 150; **Vд**, 174—175; **Vе**, 215; **Vж**, 192; **Vз**, 171; **Vи**, 167; **Vк**, 155; **Vл**, 170—171; **Vм**, 183; **Vн**, 185. **VI** получен действием 3 *г* CH_3J на суспензию 5 *г* Ag-изатината в 20 *мл* бензоле (3 суток в темноте), выход ~ 1 *г*, т. пл. 102° (из лигр.), наряду с небольшим кол-вом **Vа**. **VII** получен из **VI** 3 способами; кипячением в бензоле; действием паров HCl (1 : 1) (~20°); действием влаги (несколько суток); т. пл. 232° (разл. из лед. CH_3COOH или бензола). **VIIIа—ж** получены ацетилированием соответствующих **IV** $(CH_3CO)_2O$, перекристаллизованы из лед. CH_3COOH, перечисляются **VIII**, т. пл. в °С: **VIIIа**, 141; **VIIIб**, 145—146; **VIIIв**, 171—172; **VIIIг**; 173—175; **VIIIд**, 167—168; **VIIIе**, 170—172; **VIIIж**, 158—160. Часть I см. РЖХим, 1957, 47065 А. Сергеев

68178. Исследования в ряду диазафенантренов. Часть IX. Монтанари, Пассерини (Ricerche nella serie dei diaza-fenantreni. Nota IX. Montanari F., Passerini R.), Boll. scient Fac. chim. Industr. Bologna, 1954, 12, № 3, 141—146 (итал.)

Исследованы спектры поглощения (СП) в ближней УФ- и видимой области 3,4-бензо-9-фенилдиазафенантридона-5 (**I**) и его производных 1- (**II**), 3- (**III**), 2′- (**IV**), 4′-(**V**) и 9-*n*- (**VI**) CH_3; 2′- (**VII**), 4′- (**VIII**) и 9-*n*- (**IX**) OCH_3; 2′-SCH_3 (**X**) и 2′SC_6H_5 (**XI**); 3,4-бензо-9-фенилдиазатиофенантридона-5 (**XII**) и аналогичных CH_3-(**XIII—XVII**), OCH_3-(**XVIII—XXI**) и SCH_3-(**XXII**) производных; 3,4-бензо-9-фенилдиаза-5-хлорфенантрена и его 1- и 9-*n*-CH_3- и 2-SC_6H_5- производных; 3,4-бензо-9-фенилдиаза-5-феноксифенантрена (**XXIII**) и его 1- (**XXIV**) и 3- (**XXV**) CH_3-, 2′ (**XXVI**) и 9-*n*- (**XXVII**) OCH_3- и 2′- SCH_3 (**XXVIII**) производных; 3,4-бензо-9-фенилдиаза-5-аминофенантрена (**XXIX**) и его 1- (**XXX**), 3- (**XXXI**), 2′-(**XXXII**) и 9-*n*- (**XXXIII**) CH_3-, 2′- (**XXXIV**) и 9-*n*- (**XXXV**) OCH_3- производных; 3,4-бензо-9-фенилдиаза-5-фениламинофенантрена (**XXXVI**) и его 1- (**XXXVII**), 3- (**XXXVIII**), 2′- (**XXXIX**), 4′- (**XL**) и 9-*n*- (**XLI**) CH_3-, 2′- (**XLII**), 4′- (**XLIII**) и 9-*n*- (**XLIV**) OCH_3- производных. Приведены $\lambda_{(макс)}$, lg ε и некоторые кривые СП. **XII** и его CH_3-, OCH_3- и SCH_3-производные по сравнению с **I** и его аналогичными производными обнаруживают батохромный сдвиг и заметное повышение ε (РЖХим, 1954, 28476). У мезозамещенных диазафенантренов $\lambda_{(макс)}$ сдвигается в сторону длинных волн в порядке $NHC_6H_5 > NH_2 > Cl > OC_6H_5$. СП **XXIII—XLIV** и производных 5-хлордиазафенантрена имеют 1 максимум и 1 изгиб малой интенсивности, тогда как СП **I—XXII** обладают 2 разко выраженными максимумами; это объясняется таутомерным равновесием «акридинной» и «акридонной» (или бензоидной и хиноидной для центрального кольца) форм для последних и возможностью только «акридинной» структуры для первых. Исследованные в-ва получены из соответствующих мезохлорпроизводных: **I—X** — омылением лед. CH_3COOH (~ 120°), **XI—XXII** — действием Na_2S, **XIII—XXVIII** — действием C_6H_5OH, **XXIX**, **XXXV** — действием NH_3 и **XXXVI—XLIV** — действием $C_6H_5NH_2$, очищены перекристаллизацией. Приведены т-ры плавления (в °С): **I** 265, **II** 298, **III** 321, **IV** 257—258, **V** 326, **VI** 292—293, **VII** 231—232, **VIII** 287—288, **IX** 259, **X** 211—212, **XI** 232, **XII** 252. **XIII** 246—247, **XIV** 241, **XV** 223—224, **XVI** 259—260, **XVII** 245, **XVIII** 217—218, **XIX** 263—264, **XX** 237—238, **XXI** 225, **XXII** 206, **XXIII** 212—213, **XXIV** 169—170, **XXV** 210—211, **XXVI** 171, **XXVII** 182, **XXVIII** 198—199, **XXIX** 244—245, **XXX** 240, **XXXI** 188, **XXXII** 187, **XXXIII** 198—199, **XXXIV** 190, **XXXV** 236, **XXXVI** 272, **XXXVII** 269—270, **XXXVIII** 230, **XXXIX** 233—234, **XL** 210, **XLI** 251—252, **XLII** 227—228, **XLIII** 248, **XLIV** 213. Часть VIII Colonna M., Gazz. chim. ital. 1948, 78, 502; 793, 797 А. Сергеев

68179. Спектры поглощения некоторых олефинов в дальней ультрафиолетовой области при низкой температуре. Потс (Low-temperature absorption spectra of selected olefins in the farther ultraviolet region.

Potts W. J., Jr), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 65—72 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения р-ров тетраметилэтилена (I), триметилэтилена (II), циклогексена (III) и гексена-1 (IV) при комнатной т-ре и 77° К (р-ритель: 6 ч. изопентана и 1 ч. 3-метилпентана). При комнатной т-ре в области 48 000—58 000 $см^{-1}$ у всех соединений наблюдается интенсивная широкая полоса поглощения, обусловленная переходом $N \rightarrow V$ и смещенная (по сравнению с этиленом) в красную часть спектра. При 77° К эта полоса сужается, а с красной стороны появляются слабые и размытые полосы. Слабые дискретные полосы приписывают синглет-триплетному переходу $N \rightarrow T$. Соответствующая этому переходу $(T \rightarrow N)$-фосфоресценция не обнаружена. Ридберговы полосы $N \rightarrow R$ не наблюдались Измерены положения максимумов всех полос поглощения и их коэф. поглощения (при обеих т-рах) и вычислены силы осцилляторов (при комн. т-ре). Полученные результаты рассматриваются в предположении, что потенциальная энергия различных электронных состояний этилена и его производных является функцией угла поворота вокруг двойной связи. У этилена в основном состоянии минимум потенциальной кривой соответствует плоскому расположению молекулы; в возбужденном состоянии такому расположению соответствует максимум. При низкой т-ре увеличение вязкости препятствует повороту и энергия перехода $N \rightarrow V$ повышается (по сравнению с комнатной т-рой). С увеличением числа алкильных заместителей (от **IV** к **I**) увеличивается заселенность крутильно-колебательного уровня, что приводит к расширению основной полосы (с длинноволновой стороны) при комнатной т-ре, а также к смещению полосы в коротковолновую часть спектра при низкой т-ре. В. Броуде

68180. Структура гидразида малеиновой кислоты на основании ультрафиолетового спектра его метилпроизводных. Миллер, Уайт (The structure of maleic hydrazide as inferred from the ultraviolet spectra of its methyl derivatives. Miller D. M., White Robert W.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 10, 1510—1512 (англ.)

Для решения вопроса о том, какую из возможных таутомерных форм следует приписать гидразиду малеиновой к-ты (I): 1,2,3,6- тетрагидропиридазиндиона-3,6, 6-окси-2,3-дигидропиридазинона-3 (**Ia**) или 3,6-диоксипиридазина исследованы спектры поглощения в УФ- и частично в видимой области метилпроизводных I: 6-метокси- (**II**), 2-метил-6-метокси-(**III**) и 2-метил-6-окси- 2,3-дигидропиридазинона-3 (**IV**), 3,6-диметоксипиридазина (**V**) и 1,2-диметил-1,2,3,6-тетрагидропиридазиндиона-3,6 (**VI**) в 0,1 н. HCl при pH 8,4; приведены кривые спектров **I—VI**. На основании сходства спектров **I** и **IV**, а также равенства значений pK_a (5,65 из кривых титрования водн. р-ров **I** и **IV**) **I** приписана структура **Iб**. А. Сергеев

68181. Спектры поглощения поляризованных органических молекул и их закономерности. III. Полиенальдегиды с открытой цепью. Краусс, Грунд (Über die Absorptionsspektren polarisierter ogranischer Moleküle und deren Gesetzmäßigkeiten. III. Die offenkettigen Polyenaldehyde. Krauss Walther, Grund Harald), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 9, 872—876 (нем.)

Изучение закономерностей спектров поглощения в ближней УФ- и видимой области винилогич. ряда полиенальдегидов общей ф-лы $CH_3(CH=CH)_nCHO$ (I) с n=1, 3, 5 и 7 показало значительное сходство в поведении **I** и соответствующих фенилполиенальдегидов (**II**). Сравнение главных (длинноволновых) полос поглощения **I** и **II** показало, что в основном и поляризованных состояних батохромное влияние бензольного кольца формально равноценно влиянию 2π-электронов. В отличие от **II** энергия возмущения в основном состоянии **I** сохраняет постоянное значение, в среднем ~ 1,78 *эв*. Влияние неорганич. добавок (BF_3, $FeCl_3$, $SbCl_3$) на батохромный сдвиг главных полос **I**, а также энергия возмущения в возбужденных состояниях соответствуют наблюденным для **II**. Показано, что кокатализаторы (хлорангидриды жирных к-т) не оказывают влияния на положение и интенсивность главных полос поглощения; сдвиг вызывается неорганич. анионом. Приведены $\lambda_{(макс)}$, ε, интегральное поглощение главных полос и кривые спектров **I**. Часть **II** см. РЖХим, 1957, 50490. А. Сергеев

68182. Физическое исследование органических азидов. Либер, Рамачандра-Рао, Чжао Дай-сян, Уол (Physical studies on organic azides. Lieber Eugene, Ramachandra Rao C. N., Chao Tai Siang, Wahl Werner H.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 2, B95—B97 (англ.)

Определены т-ры кипения. мол. рефракции и УФ-спектры поглощения (в сп.) следующих азидов: метил-, этил-, *н*-пропил-, *н*-бутил-, *н*-амил-, *н*-гексил-, *н*-гептил-, *н*-октил-, *н*-децил-, циклопентил-, циклогексил-, фенил- и R-фенил, где R — 4-CH_3, 4-Cl, 4-Br, 2-NO_2, 4-NO_2, 3-NO_2, 3-CH_3, 3-Cl. В ряду алкилазидов т-ра кипения при нормальных условиях монотонно возрастает с числом атомов С, причем значения т-р кипения лежат между соответствующими значениями для Br- и J-алкилов. Рефракция азидогруппы, рассчитанная по аддитивному методу, несколько больше в фенилазидах (10,2), чем в алкилазидах (9,4), что объяснено возбуждением сопряженной системы. Все исследованные азиды имеют характеристич. полосу поглощения в области 282—288 *мμ*. В алифатич. азидах интенсивность этой полосы мала и не меняется с увеличением длины цепи; в то же время в фенилазидах эта полоса имеет значительную интенсивность. Ароматич. азиды имеют полосу поглощения в области 248 *мμ*, которая в фенилазидах почти не смещается при введении заместителей типа Cl, Br, CH_3, но смещена в нитрофенилазидах. С. Самойлов

68183. О виниленовом сдвиге у несимметричных анизилметинов. Вицингер, Кёлликер (Über den Vinylensprung bei unsymmetrischen Anisylmethinen. Wizinger R., Kölliker P.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 1, 372—380 (нем.)

Изучено влияние удлинения цепи сопряженных двойных связей в несимметричных анизилметинах (АМ) на положение максимума поглощения. Общая ф-ла исследованных АМ: $R(R')C=CH-(CH=CH)_n-$ $C_6H_4OCH_3$, где R и R′ могут обозначать одну циклич. группировку. Полученные результаты сопоставлены с данными по исследованию несимметричных фенилметинов (ФМ) (РЖХим, 1956, 60741). Установлено, что сдвиг максимума поглощения, вызываемый введением одной виниленовой группировки в АМ, в общем случае меньше, чем соответствующий сдвиг в ФМ. Исключениями являются производные окситионафтена и роданина. Батохромное влияние CH_3O-группы в АМ уменьшается с удлинением полиеновой цепи. В ходе работ были получены: n-$CH_3OC_6H_4CH=CHCHO$ (I), т. пл. 57—58°, λ (макс.) 318—319 *мμ* (в сп.), n-$CH_3OC_6H_4(CH=CH)_5CHO$ (II), т. пл. 198,5—200°, λ (макс.) 442 *мμ* (в сп.), и продукты конденсации анисового альдегида со следующими в-вами (в скобках т-ра плавления продуктов конденсации); с перхлоратом N-метилхинальдиния (**III**) (251—253°), с перхлоратом 2-метилбензселеназолия (**IV**) (236—237°), с барбитуровой к-той (**V**) (279—280°); продукты конденсации **I**: с **III** (230°), с **IV** (229°), с этиловым эфиром циануксусной

к-ты (121°), с индандионом-1,3 (215°), с **V** (280°), с 5-метил-2-фенилпиразолоном-3 (**VI**) (173—179°) с перхлоратом 2-метил-4,6-дифенилпирилия (**VII**) (239°); продукты конденсации **II**: с **V** (240°), с **VI** (189—191°) и с **VII** (245°). П. Аронович

68184. Окраска и строение. III. Поляризующиеся азокрасители. Хюниг, Реквард. Часть IV. Красители со скрещенными поглощающими системами. II. Хюниг, Шварц (Farbe und Konstitution. III. Polarisierbare Azofarbstoffe. Hünig Siegfried, Requardt Karl. IV. Farbstoff mit gekreuzten Absorptionssystemen. II. Hünig Siegfried, Schwarz Hans), Liebigs Ann. Chem., 1955, **592**, № 3, 180—189; 1956, **599**, № 2, 131—139 (нем.)

III. Для выяснения влияния степени конденсации ароматич. остатков внутрииноидных красителей, в которых смещение электронных плотностей к отрицательному центру сопровождается переходом ароматич. колец в хиноидную форму, измерены в р-рителях с различной диэлектрической проницаемостью спектры поглощения (СП) диметиламинонитроазокрасителей, содержащих в различных сочетаниях бензольные и нафталиновые кольца, а также их производных, в которых аминогруппа закреплена триметиленовым мостиком. В качестве р-рителей применены циклогексан, C_6H_6, $CHCl_3$, метакрезол, бензиловый спирт, ацетон и CH_3OH. Приведены спектры 4-диметиламино-4'-нитроазобензола (**I**); (1-диметиламинонафталин)-4-(азо)-1-(4-нитробензола) (**II**); (1-диметиламинобензол)-4-(азо)-1-(4-нитронафталина) (**III**); (1-диметиламинонафталин)-4-(азо)-1-(4-нитронафталина) (**IV**); 1-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин)-6-(азо)-1- (4-нитробензола (**V**); (1-метил-1,2,3,4-тетрагидро-7,8-бензохинолин)-6-(азо)-1-(4-нитробензола) (**VI**); (1-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин)-6-(азо) - 1 - (4-нитронафталина) (**VII**); (1-метил-1,2,3,4-тетрагидро-7,8-бензохинолин)-6-(азо)-1-(4-нитронафталина) (**VIII**). По мнению авторов, электронное состояние этих красителей ближе к ковалентному. Замена бензольных ядер нафталиновыми во всех случаях приводит к углублению окраски, что находится в соответствии с сравнительно легким переходом в хиноидную форму, характеризуемым более низким окислительно-восстановительным потенциалом нафтохинона по сравнению с хиноном. Замена бензольного ядра нафталиновым в половине молекулы, содержащей аминогруппу, приводит к заметному снижению ε (макс.) вследствие пространственных затруднений плоскостному расположению триметиламиногруппы. Закрепление аминогруппы триметиленовым мостиком приводит к углублению окраски, объясняемому наличием в этом случае алкильного заместителя в *орто*-положении к аминогруппе. Это облегчает переход в хиноидную форму, что видно из снижения окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих хинонов по сравнению с незамещ. аналогами. Получены 1-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин, т. кип. 110°/15 *мм*; 1-метил-1,2,3,4-тетрагидро-7,8-бензохинолин, т. кип. 104—105°/0,15 *мм*; **I**, т. пл. 229—230°; **II**, т. пл. 160—161° (из смеси бензол-циклогексан, 1 : 3); **III**, т. пл. 183—184°; **IV**, т. пл. 156—157°; **V**, т. пл. 155—156°; **VI**, т. пл. 144,5—145,5°; **VII**, т. пл. 162—163° (разл.); **VIII**, т. пл. 185—186°. Н. Спасокукоцкий

IV. Изучение СП в видимой области красителями со скрещенными поглощающими системами: 4,4'-*бис*-диметиламинофуксона (**IX**), его 2'',6''- (**X**) и 3'',5''- (**XI**) диметилпроизводных и *бис*-диметиламиноантрафуксона (**XII**) показало, что в **IX** и **XI** вследствие их плоской структуры активны обе одинаковые аминофуксонные системы (карбонамидный тип), тогда как в **X** вследствие пространственных затруднений, а в **XII** — благодаря склонности к образованию бетаинной формы — неплоскостное строение обусловливает аллополярную изомерию (АПИ): появление 2 различных стереоизомеров — мореполярного (формально незаряженного; аминофуксонный тип) и голополярного (биполярного; цианиновый тип). Авторы формулируют условие, необходимое для АПИ: наличие такой разветвленной системы π-электронов, в которой одна ветвь отвечает неполярной, а вторая биполярной предельной структуре, причем строение молекулы должно допускать плоскость той или другой структуры, но не обеих одновременно. Оба изомера находятся в равновесии, определяемом: 1) природой в-ва (главным образом чувствительностью к к-там вследствие склонности к образованию бетаинной формы); 2) р-рителем (возрастание содержания голополярного с возрастанием полярности р-рителя), 3) т-рой (уменьшение содержания голополярного со снижением диэлектрич. постоянной р-рителя при повышении т-ры). АПИ **XII** подтверждена также наблюдением СП в поляризованном свете в полиамидной пленке. **X** и **XII** обнаруживают сольватохромию: отрицательно заряженный фенолятный кислород в голополярном, негативируя метинный С-атом тем сильнее, чем ниже диэлектрич. постоянная р-рителя, вызывает тем больший гипсохромный сдвиг; авторы аналогично истолковывают эмпирич. правило зависимости поглощения красителей типа малахитовой зелени от основного характера заместителей (Lewis G. N., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 770). Приведены λ (макс.) для **IX** и **XI** в C_6H_6 и CH_3OH и кривые СП **X** и **XII** в C_6H_6, ацетоне $CHCl_3$, CH_3OH и CH_3OH + + $HClO_4$, для **XII** также в *н*-бутаноле при т-рах 4—91° и в полиамидной пленке в поляризованном свете. 3,5-диметил-4-йодфенол (**XIII**) получен действием 34 *г* KJO_3 и 55 *г* KJ в 500 *мл* воды на р-р 60 *г* 3,5-диметилфенола в 1 *л* CH_3OH и 400 *мл* конц. HCl (30°, 2 мин.), выход 70%, т. пл. 131° (из лигр.). 4-окси-2,6-диметилбензальдегид (**XIV**) синтезирован р-цией 0,083 моля C_4H_9Li и 0,042 моля **XIII** в 150 *мл* абс. эфира (∼36°, 2 часа) с последующим действием 0,042 моля N-метилформанилида в 50 *мл* абс. эфира (1 час), выход 63,5%, т. пл. 193° (из лед. CH_3COOH). **X** получен р-цией 0,069 моля C_4H_9Li и 0,034 моля **XIII** в 150 *мл* абс. эфира (∼36°, 2 часа), с последующим действием 0,034 моля кетона Михлера в 100 *мл* тетрагидрофурана (12 час), выделен в виде хлоргидрата, выход 38%; свободный **X** выделен действием 25 *г* K_2CO_3 на р-р 0,8 *г* хлоргидрата в 100 *мл* воды (+ небольшое кол-во CH_3OH) и извлечен 100 *мл* C_6H_6, выход 200 *мг*, т. разл. ∼200°. 4,4'-*бис*-диметиламино-3'',5''-диметил-4-окситрифенилметан (**XV**) синтезирован конденсацией 13,5 *г* гидрола Михлера и 6,2 *г* 2,6-диметилфенола в 130 *мл* конц. HCl (кипячение 3,5 часа) выход 95%, т. пл. 140,5° (из CH_3OH). **XI** получен окислением смеси 0,036 моля **XV**, 100 *мл* лед. CH_3COOH и 20 *г* льда 0,036 моля PbO_2 (3 часа), выход 93% неочищ.; очищен хроматографированием в C_6H_6 на Al_2O_3, т. пл. (+ $1CH_3OH$) 214—215° (из CH_3OH). Часть II см. РЖХим, 1957, 36825 А. Сергеев

68185. Применение правила сумм колебаний к галогенпроизводным этилена. Бернстейн (Application of the Vibrational sum rule to halogenated ethylenes. Bernstein H, J,), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 5, 617—625 (англ.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1957, 14395). М. Д.

68186. «Чувствительные» колебательные частоты метильных групп и их связь с электроотрицательностью и индуктивным эффектом. Уилмсхерст («Sensitive» methyl vibrational frequencies — their relation to electronegativity and the inductive effect. Wilmshurst J. K.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 426—427 (англ.)

Известно, что между положением частот двух деформационных колебаний галоидметилов X — CH_3, а именно: симметричной — ν_d (HCH) и несимметричной — ν_r (XCH), и электроотрицательностью атома X существует пропорциональная зависимость. Подобная же зависимость может быть получена и для галоидсиланов H_3SiX. Авторами показано, что и для более сложных соединений этого типа, где X — OH, NH_2, NO_2, CCl_3, C≡CH и др., также наблюдается пропорциональность между ν_d, ν_r и электроотрицательностью группы Отмечается расщепление частоты ν_r на две в результате взаимодействия с другими колебательными координатами.

Ю. Егоров

68187. **Колебательные спектры фосфитного и гипофосфитного анионов и характеристические частоты групп PO_3^{2-} и PO_2^-. Цубои** (Vibrational spectra of phosphite and hypophosphite anions, and the characteristic frequencies of PO_3 and PO_2 groups. Tsuboi Masamichi), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1351—1358 (англ.)

Из полученных автором ИК-спектров и спектров комб. расс. K_2HPO_3, $BaHPO_3$, $BaCH_3OPO_3$, KH_2PO_2, $Ca(H_2PO_2)_2$ и $Ba[(CH_3O)_2PO_2]_2$ в твердом состоянии и водн. р-рах, сделано отнесение частот к основным колебаниям анионов HPO_3^{2-} (**I**) и $H_2PO_2^-$ (**II**). (1-я цифра относится к ИК-спектрам в-в в твердом состоянии, 2-я в-в в водн. р-рах, *см*$^{-1}$): **I** 459, 465 *E* деф. кол, PO_3, 550, 567 A_1 деф. кол. PO_3, 993, 979 A_1 вал. кол. PO_3, 1032, 1027 *E* деф. кол. PH, 1100, 1085 *E* вал. кол. PO_3, 2330, 2315 A_1 вал. кол. PH; **II** 467, 469 A_1 деф. кол. PO_2, 822, 811 B_1 деф. кол. PH_2, 924, —, A_2 деф. кол. PH_2, 1048, 1042, A_1 вал. кол. PO_2, 1088, 1086 B_2 деф. кол. PH_2, 1157, 1160 A_1 деф. кол. PH_2, —, 1180 B_2 вал. кол. PH_2, 2357, 2363 A_1 вал. кол. PH_2. Показано, что симметричные и антисимметричные вал. кол. групп PO_2^- и PO_3^{2-} сохраняют свое значение при замещении атомов H на алкоксигруппы.

Е. Попов

68188. **Исследование инфракрасных спектров поглощения обычной и дейтерированной сульфаминовых кислот и их солей. Дюпюи** (Etude des spectres d'absorption infrarouge de l'acide sulfamique ordinaire, de l'acide sulfamique lourd et de leurs sels. Dupuis Thérèse), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 21, 1621—1623 (франц.)

Получены ИК-спектры поглощения (СП) (700—3500 *см*$^{-1}$) сульфаминовой к-ты (**I**) и ее бариевой соли (**II**), а также продуктов их дейтерирования. Твердая **I** существует не только в кислотной форме NH_2SO_2OH, но и в аминокислотной форме NH_3^+—SO_3^-, что подтверждается наличием полос поглощения (ПП) 3150 и 1440 *см*$^{-1}$, отсутствующих в СП **II**, но имеющихся в аммониевой соли. В металлич. солях NH_2SO_3M наблюдались ПП валентных колебаний группы NH у 3366 и 3297 *см*$^{-1}$ и деформационных колебаний у 1530 и 900 *см*$^{-1}$, а в СП **I** сильные ПП наблюдались также у 1440, 2450, 2540 и 3060—3150 *см*$^{-1}$. При дейтерировании замещаются 2 атома H аминной группы и происходит смещение частот в **I** и **II**. В случае растворения в H_2O и D_2O при различных конц-иях исчезают ПП 2450 и 1000 *см*$^{-1}$ и появляется полоса 1180 *см*$^{-1}$. Исчезновение ПП связано с ослаблением водородной связи при растворении кристаллов и переходе к р-ру.

Е. Покровский

68189. **Сравнительное изучение колебательных спектров 1,4-диоксана, хлорной ртути и комплекса диоксан — $HgCl_2$. Тарт, Лоран** (Etude comparée des spectres de vibration du dioxanne 1.4, du chlorure mercurique, et du complexe dioxanne-$HgCl_2$. Tart Pierre, Laurent Pierre A.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 403—406 (франц.)

При изучении $HgCl_2$ (**I**), диоксана (**II**) и их смесей было установлено по колебательным спектрам, что образуются комплексы **I**—**II**. В ИК-спектре поглощения (270—4000 *см*$^{-1}$) комплекса наблюдается повышение или понижение ряда частот по сравнению со спектрами чистых **I** и **II**. Особенно сильное понижение частот характерно для полос поглощения связи C—O при 883 и 1135 *см*$^{-1}$, что объясняется взаимодействием Hg... O, уменьшающим силу связи C—O. В спектре комб. расс. линия 835 *см*$^{-1}$ (824 *см*$^{-1}$ в комплексе) связана с колебаниями всего ядра, а линия 1109 *см*$^{-1}$ (1088 *см*$^{-1}$) — с его вытягиванием по направлению оси, проходящей через атомы O.

Е. Покровский

68190. **Колебательные спектры расплавленных, стеклообразных и кристаллических высокополимерных фосфатов. Бюс, Герке** (Schwingungsspektren geschmolzener, glasiger und kristallisierter hochpolymerer Phosphate. Bues W., Gehrke H.-W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956 (1957), **288**, № 5-6, 307—323 (нем.)

При остывании расплава $NaPO_3$ (**I**) образуется кристаллич. соль $(Na_2P_2O_6)_n$ модификации *A* (**II**), которая после механич. обработки переходит в *B* (**III**). Расплав KPO_3 (**IV**) при охлаждении кристаллизуется в $(K_2P_2O_6)_n$ (**V**). С целью выяснения строения этих в-в исследованы спектры комб. расс. расплавов **I** и **IV**, полученные при т-рах 630° **I** и 830° **IV**, и ИК-спектры **III**, **V**, $Na_3P_3O_9$ (**VI**) и $(NaPO_3)_n$ (**VII**). В ИК-спектрах **III** и **V** в области 650—1285 *см*$^{-1}$ наблюдаются восемь полос, попарно отнесенных к ν_{as} и ν_s PO_2, ν_{as} и ν_s POP. Сделан вывод, что кристаллы **III** и **V** состоят из фосфатных цепочек, которые могут иметь симметрию C_2 и C_s и составлены из групп P_2O_6. Спектры комб. расс. **I** и **IV** обнаруживают идентичное строение расплавов. В спектре **I** наблюдаются интенсивные линии 1150 и 678 *см*$^{-1}$, в спектре **IV** 1141 и 663 *см*$^{-1}$. Сопоставление спектра комб. расс. **I** с ИК-спектром стеклообразного **VII** показывает одинаковое строение расплава и стекла, которые состоят из цепочек с симметрией C_s, нарушенной в **I** тепловым движением. Молекула **VI** представляет собой кольцеобразный анион $P_3O_9^{3-}$ с симметрией C_{3v}. Дано следующее отнесение полос в ИК-спектре **VI** (*см*$^{-1}$) : 635, ν (кольцо A_1), 684 ν_s POP (A_1), 753 и 770 ν_s' POP (*E*) 987 и 996 ν_s' POP (*E*), 1110 и 1120 ν_s' PO_2 (*E*), 1163 и 1169 ν_s PO_2 (A_1), 1213 ν_{as} PO_2 (A_1), 1297 и 1316 ν_{as}' PO_2 (*E*). Авторами подробно рассматриваются результаты, полученные ранее в этой области.

Е. Попов

68191. **Инфракрасные спектры поглощения тетрациклина, ауреомицина и террамицина. Меда, Скрокко** (Spettri di assorbimento infrarosso della tetraciclina, aureomicina e terramicina. Meda Francesco, Scrocco Pietro), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 4, 364—373 (итал.)

Исследованы ИК-спектры поглощения тетрациклина (**I**), ауреомицина (**II**) и террамицина (**III**) в интервале 2—15μ; приведены кривые спектров и таблицы λ (макс.) **I**—**III**. Найдены характеристич. частоты, позволяющие быструю и точную идентификацию. Близость спектров **I**—**III** подтвердила наличие общего для них основного скелета — нафтаценового, установленного ранее различными способами.

А. Сергеев

68192. **Инфракрасные спектры некоторых алкокситрихлорсиланов. Веррейн-Стюарт, Ло, Бредервелд** (The infrared spectra of some alkoxytrichlorosilanes. Verrijn Stuart A. A., Lau C. Ia, Breederveld H.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 6, 747—759 (англ.)

Исследованы характеристич. частоты в ИК-спектрах следующих алкокситрихлорсиланах: CH_3OSiCl_3 (**I**),

$C_2H_5OSiCl_3$ (II), (*н*-C_3H_7)$OSiCl_3$ (III), (*изо*-C_3H_7)-$OSiCl_3$ (**IV**), *цикло*-$C_5H_9OSiCl_3$ (**V**) и *цикло*-$C_6H_{11}OSiCl_3$ (**IV**). Из сопоставления спектров выделены частоты кол. связи C—H и деф. кол. групп CH_2 и CH_3. Особое внимание уделяется отнесению частот вал. кол. связей C—O, C—C и Si—O. Полагая, что группа Si—O—C колеблется как целое, авторы выделяют сим. вал. кол. C—O и относят к нему следующие полосы: I 9,05, II 9,20, III 9,25, IV 9,0, V и VI 9,40 μ, а также сим. вал. кол. Si—O, характеризующиеся полосами I 12,35, II 13,00, III 13,70 и IV 13,50 μ. Положение полос зависит от числа связей C—C, вал. кол. которых характеризуются поглощением в области 9,65—12,0 μ. Частоты в области 12—14 μ отнесены к обертонам или колебаниям углеродной цепочки. В предположении, что колебания группы Si—O—C слабо взаимодействуют с колебаниями остальной части молекулы, вычислены силовые постоянные связи (10^5 *дн/см*): связь C—C $f = 4{,}1$, связи C—O и Si—O $f = 4{,}9$ и постоянные взаимодействия связей C—O и C—C $f = 0{,}8$, связей C—O и Si—O $f = 1{,}3$. Ю. Егоров

68193. Исследование производных ацетилена. Часть L. Инфракрасные спектры поглощения некоторых сопряженных этиленовых и ацетиленовых систем. Аллан, Микинс, Уайтинг (Researches on acetylenic compounds. Part L. The infrared absorption of some conjugated ethylenic and acetylenic systems. Allan J. L. H., Meakins G. D., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1874—1881 (англ.)

Исследованы характеристич. частоты в ИК-спектрах 85 сопряженных соединений. Найдено, что в молекулах типа $R—(C{\equiv}C)_n—COOR(R{=}CH_3,\ H)$ при $n = 1$ наблюдается одна полоса, 2235—2260 $см^{-1}$, средней интенсивности, соответствующая вал. кол. связи C≡C; при $n = 2$, 3 в области 2200—2270 $см^{-1}$ имеются две полосы значительной интенсивности. Полосы C≡C более интенсивны в соединениях типа $CH_3CH{=}{=}CHC{\equiv}C—COOCH_3$, чем в $CH_3C{\equiv}C—CH{=}CH—COOCH_3$, вследствие близости полярной группы CO_2. При переходе от насыщ. к-т и эфиров к сопряженным непредельным наблюдается понижение частот C=O, при сопряжении с C≡C до 1685 и 1717 $см^{-1}$ соответственно. При нескольких тройных связях (тип $(C{\equiv}C)_n$-CO_2H) частота C=O несколько повышается (1722 $см^{-1}$). Интенсивность полос C=O в эфирах зависит от характера сопряженной кратной связи, изменяясь в порядке C=C (*транс-*) > C=C (*цис-*) > > C≡C. В спектре $CH_3C{\equiv}C—CH{=}CH—COOCH_3$ наблюдаются две частоты C=O 1733 и 1718 $см^{-1}$, что объясняется поворотной изомерией. Частоты связей C=C располагаются в области 1595—1660 $см^{-1}$, в некоторых случаях наблюдаются две частоты. Положение частот C=C (*транс-*) всегда выше C=C (*цис-*). В *транс*-конфигурации положение одной из частот δ (CH) равно 965 $см^{-1}$ при одной связи C=C, 990 $см^{-1}$ при двух (сопряженных) и 1000 $см^{-1}$ при большем числе. Тип C=CH—CH=C характеризуется частотами 985 и 950 $см^{-1}$, тип CH=CH—CO 980 $см^{-1}$ и тип CH=CH—C≡C 950 $см^{-1}$. При *цис*-конфигурациях эти частоты менее устойчивы и находятся у ~700 $см^{-1}$ в соединениях типа C=CH—CH=C, 820 $см^{-1}$ в CH=CH—CO, 720 $см^{-1}$ в CH=CH—C≡C. В сложных типах сопряжений, напр. C≡C—C=C—COOCH$_3$, на частоты колебаний CH действуют два противоположных эффекта: C≡C—C=C, понижающий частоту, и C=C—COO, повышающий ее. В результате этого частота почти не изменяется 958 $см^{-1}$. У эфиров и к-т с группой C≡C—COOR наблюдаются характерные частоты в области 740—780 (ср.) и 742—757 (сл.) $см^{-1}$ соответственно. У соответствующих олефиновых молекул этих полос не найдено. Для аллил- и пропаргилхлоридов характерны интенсивные частоты 1255 и 700 $см^{-1}$ (C—Cl). У бромидов и йодидов первая частота несколько понижена: 1204 и 1150 $см^{-1}$ соответственно, вторая частота исчезает. Часть XLIX см. РЖХим, 1957, 26682. Ю. Е.

68194. Связь между инфракрасным спектром и строением конденсированных ароматических соединений. II. Соединения антрацена, антрона и антрахинона. Данненберг, Нерланд (Zusammenhänge zwischen Infrarotspektrum und Konstitution von kondensierten Aromaten. II. Mitt. Verbindungen des Anthracens, Anthrons und Anthrachinons. Dannenberg Heinz, Naerland Arnljot), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 1, 1—5 (нем.)

В области 11—14 μ исследованы ИК-спектры антрацена (I) и 26 его производных. Монозамещенные I: 1-метил, 2-метил, 9-метил, 9-этил, 9-*н*-пропил, 9-антранил, 1-сульфоновая к-та; дизамещенные I: 1,3-диметил, 1,4-диметил, 1,9-диметил, 2,3-диметил, 2-гидрокси-3-карбокси, 3-карбокси-3-гидрокси, 9,10-диметил, 9,10-дихлор, 9-метил-10-этил, 9-метил-10-*н*-пропил, 9-метил-10-бутил, 2,6-диметил, 2,7-диметил; тризамещенные I: 2,7,9-триметил, 2,7-диметил-9-этил, 2,9,10-триметил; тетразамещенные I: 2,3,6,7-тетраметил, 2,3,9,10-тетраметил. Измеренные частоты относятся к неплоским синфазным колебаниям ароматич. связей CH. Все полосы находятся в узком интервале длин волн, характерны для каждого типа замещения и близки к соответствующим полосам замещ. бензолов и других ароматич. соединений. Найденные закономерности не соблюдаются в спектрах замещ. антронов и антрахинонов. Часть I см. РЖХим, 1954, 19498. М. Ковнер

68195. Инфракрасные спектры поглощения карбонильной группы в метоксиантрахинонах и гидрохлоридах 1-метоксиантрахинонов. Уайлс, Томас (The infrared absorption spectra of the carbonyl group in methoxyanthraquinones, and in the hydrochlorides of 1-methoxyanthraquinones. Wiles L. A., Thomas L. C.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4811—4814 (англ.)

Исследованы ИК-спектры карбонильных групп ряда метоксиантрахинонов (I), дигидрохлоридов (II) и полигидрохлоридов (III) 1-метоксиантрахинонов. Исследовались 1%-ные р-ры I, II и III в CCl_4 или $CHCl_3$. Спектры I сравнивались со спектром антрахинона, а спектры II и III со спектрами соответствующих I и непосредственно измерялось смещение карбонильной частоты Δν. Для 17 исследованных I Δν (в $см^{-1}$) равны (в скобках — положения метоксигрупп): —3 (1), —3 (2), 0 (1,2), —8 (1,3), —6 (1,4), —6 (1,5), —3 (1,8), —14 (2,3), —15 (2,6), —15 (2,7), —11 (1,2,3), —11 (1,2,4), —11 (1,2,7), 0 (1,4,5), —8 (1,2,5,8), 0 (1,4,5,8), —20 (2,3,6,7). Следовательно, Δν велико, если метоксигруппы находятся в пара-положении по отношению к обеим карбонильным группам (замещ. 2,3-, 2,6-, 1,2,3- и 2,3,6,7-) или если метоксигруппа находится в β-положении по отношению к карбоксильной группе в другом кольце (замещ. 2,7- и 1,2,7-). В несимметрично замещ. I наблюдается расщепление карбонильной полосы. В 4 исследованных II (положения метоксигрупп 1,4-, 1,5-, 1,4,5- и 1,4,5,8-) Δν (по сравнению с соответствующими I) весьма малы (1—3 $см^{-1}$). На этом основании авторы отвергают предложенную ранее (Roberts, Smiles, J. Chem. Soc., 1929, 1322) структуру этих соединений, согласно которой между карбонильной и метоксигруппой образуется водородная связь. Авторы предполагают образование слабой водородной связи типа >C=O...H—Cl. В 4 исследованных III (положения метоксигрупп 1,4-, 1,5-, 1,4,5- и 1,4,5,8-) Δν (по сравнению с соответствующими I) равны (в $см^{-1}$) соответственно +34, 0, +28 и +8. Наблюдаемое увеличение карбонильной частоты авторы объясняют уменьшением полярности карбонильной группы из-за связи между молекулами HCl и π-электронами ароматич.

ядер. Из исследованных соединений впервые получен 1,4,5-триметоксиантрахинон (т. пл. 209°) путем нагревания 1 моля 1,4,5-трихлорантрахинона с 12 молями метоксида натрия в метаноле при 165° в течение 9 час. и последующей двукратной рекристаллизацией полученного продукта из р-ра во вторичном бутиловом спирте. II и III получались из I путем пропускания сухого HCl над твердым I, охлажденным твердым CO_2.

О. Птицын

68196. **Попытка классификации обычного рвотного камня и различных сурьмяно- и висмутотартратных комплексов с помощью их инфракрасных спектров поглощения. Жирар, Леконт** (Essai de classification, au moyen de leurs spectres d'absorption infrarouge de l'émétique ordinaire et de divers complexes antimonio- ou bismuthotartriques. Girard Maurice, Lecomte Jean), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 3, 292—294 (франц.)

Ранее (РЖХим, 1955, 5469) указывалось на отсутствие в ИК-спектрах рвотного камня частот, характеризующих группы COOH и C=O. Авторы получили ИК-спектры ряда сурьмяно- и висмутотартратных

—[OOC—CH—CH—COOH] (CH—O, CH—O, O—Bi—O, Bi связан с OOC) *A*

комплексов, а также комплексов между ними и солями некоторых металлов (Na, Ca, Ba и др.) в области 1200—1700 *см*$^{-1}$. Оказалось, что спектры солей металлов M(OOCCHOHCHOHCOO) подобны спектрам рвотного камня и висмутотартратной к-ты *A*, различаясь лишь в области 1325—1385 *см*$^{-1}$. В этой области для к-ты характерен один пик поглощения, для солей металлов — два. Это указывает на существование особой связи между атомами Bi (или Sb) и ионизированными карбоксильными группами. Отсутствие частот групп COOH в висмутотартратной к-те, возможно, объясняется видоизменением группы —COOH. Отмечается наличие частоты 670 *см*$^{-1}$ в соединениях, полученных замещением атома H в висмутотартратной к-те на K, Na, Li, пиридин.

Ю. Егоров

68197. **Оптический метод исследования углеводородов. Сообщение 10. Спектры комбинационного рассеяния некоторых нафтенов. Перегудов Г. В., Маркова С. В., Бажулин П. А., Платэ А. Ф., Терентьева Е. М.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 1, 37—42

Получены спектры комб. расс. *н*-гексилциклопентана, *н*-гептилциклопентана, *н*-октилциклопентана, дициклогексила, дициклогексилметана, 1,2-дициклогексилэтана, *цис*- и *транс*-декалинов, гидриндана и гидриндена. Интенсивность линий оценена в единой шкале, принятой в СССР. Большинство частот *н*-алкилциклопентановых углеводородов совпадают между собой, при этом интенсивность частоты полносимметричного колебания 890 *см*$^{-1}$ имеет приблизительно постоянную величину (50 ед.), а интенсивность частоты колебаний группы CH_2 (1305 *см*$^{-1}$) возрастает с увеличением длины цепочки (напр., у метилциклопентана 6 ед., у *н*-гептилциклопентана 55 ед.). Отмечается понижение частоты интенсивной линии в области 150—600 *см*$^{-1}$ с длиной алкильного радикала (метилциклопентан 534 *см*$^{-1}$, *н*-октилциклопентан 237 *см*$^{-1}$). Частоты дициклич. углеводородов также близки между собой и монозамещенными циклогексанами. Для *цис*-декалина характерны частоты 378, 597, 1043 *см*$^{-1}$, для *транс*-декалина 408, 494, 1058 *см*$^{-1}$. Спектры комб. расс. дициклических и гидриндановых углеводородов хорошо согласуются с литературными данными. Сообщение 9 см. РЖХим, 1957, 43747.

Ю. Егоров

68198. **Спектры поглощения 2-фурфуральдегида в ближнем ультрафиолете. Сантхамма** (The near ultraviolet absorption spectrum of 2-furfuraldehyde. Santhamma V.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1956, **A22**, № 4, 256—266 (англ.)

Получены спектры поглощения паров 2-фурфуральдегида при различных плотностях и длинах поглощающего слоя, а также спектр комбинационного рассеяния. Обнаружены две области поглощения. Более слабая длинноволновая область (3800—3300 A) состоит из 11 диффузных полос. В коротковолновой области (2800—2450 A) расположено 163 большей частью узких полос. За 0,0 выбрана полоса с $\nu = 37107$ *см*$^{-1}$. Приводятся частоты колебаний, полученные из УФ-спектров поглощения, и соответствующие частоты в спектре комбинационного рассеяния. Семь частот колебаний в возбужденном состоянии соответствуют полносимметричным колебаниям фуранового кольца. Идентифицируются колебания группы C—COH.

О. Пахомова

68199. **Анализ спектра поглощения ортохлоранизола (1,2, $OCH_3 - C_6H_4 - Cl$) в ближнем ультрафиолете. Сурьянараяна, Рао** (Analysis of the near ultraviolet absorption spectrum of orthochloroanisole. Suryanarayana V., Rao V. Ramakrishna), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 3, 117—128 (англ.)

Исследовались спектры поглощения и спектры комб. расс. паров хлоранизола. При т-рах от —18 до +160° в спектре поглощения паров в области 2503—2873 A наблюдается ~ 66 полос. Полоса 2795 A принимается за 00-полосу. Максим. поглощение наблюдалось в области 2746—2715A. Путем сопоставления полученных данных ультрафиолетовых спектров и спектров комб. расс. установлены колебательные частоты основного и возбужденного состояний и (с помощью теории групп) отнесены к соответствующим колебаниям в молекуле.

В. Еременко

68200. **Интенсивности колебаний. VI. Этилен и его дейтеропроизводные. Голик, Милс, Персон, Крофорд** (Vibrational intensities. VI. Ethylene and its deuteroisotopes. Golike R. C., Mills I. M., Person W. B., Crawford Bryce, Jr), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1266—1275 (англ.)

Измерены абс. интегральные интенсивности ИК-полос поглощения основных колебаний C_2H_4, C_2D_4, *транс*-$C_2D_2H_2$, *цис*-$C_2D_2H_2$ и *асимм*-$C_2D_2H_2$, уширенных под давлением до 50 *атм* в присутствии азота. Полученные данные использованы для вычисления производных дипольного момента по координатам симметрии, из которых затем определялись эффективные моменты связей и их производных для различных типов колебаний. При этом данные по изотопным молекулам позволили исключить возникающие в ходе расчета неопределенности в определяемых величинах. Получены следующие результаты: ν_7, $\partial p_z / \partial S_7 = 1{,}805 \pm 0{,}08$; $\mu / r_0 = +0{,}638$; ν_9, $\partial p_y / \partial S_9 = -0{,}725 \pm 0{,}03$; $\varepsilon = -0{,}419$; ν_{10}, $\partial p_y / \partial S_{10} = -0{,}350 \pm 0{,}10$; $\mu / r_0 = +0{,}246$; ν_{11}, $\partial p_x / \partial S_{11} = +0{,}605 \pm 0{,}025$; $\varepsilon = -0{,}602$; ν_{12}, $\partial p_x / \partial S_{12} = -0{,}268 \pm 0{,}005$; $\mu / r_0 = -0{,}219$. Отмечаются высокое значение $\partial p_z / \partial S_7$ и противоположность в знаках моментов связей в колебаниях симметрии B_{2u} (ν_9, ν_{10}) и B_{3u} (ν_{11}, ν_{12}).

В. Алексанян

68201. **Интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния. IV. Измерения интенсивностей для некоторых хлорметанов. Лонг, Милнер, Томас** (Intensities in Raman spectra. IV. Intensity measurements for some chloromethanes. Long D. A., Milner D. C., Thomas A. G.), Proc. Soy. Soc., 1956, **A237**, № 1209, 197—211 (англ.)

Измерены интегральные интенсивности линий в

спектрах комб. расс. CCl_4, $CHCl_3$ и CH_2Cl_2 и с их помощью ранее разработанным методом (РЖХим, 1956, 39944) вычислены поляризуемости связей и их анизотропии. При расчете применялись функции потенциальной энергии (ФПП) Дишиуса (Decius J., J. Chem. Phys., 1948, 16, 214), Юри — Брэдли — Симаноути (Urey H. C., Bradley C. A., Phys. Rev., 1931, 38, 1969; Simanouti T., J. Chem. Phys., 1949, 17, 245) и Степанова (Степанов Б. И., Acta Phys. chim., 1945, 20, 174). Расчет показывает, что значение $\bar{a}'_{C-Cl}$ приблизительно одинаково в $CHCl_3$ и CH_2Cl_2, заметно ниже в CCl_4 и мало зависит от примененной и ФПП; величины $\bar{a}'_{C-H}$ также не зависят от ФПП. Часть III см. РЖХим, 1957, 63837. В. Алексанян

68202. **Переходы между уровнями *l*-удвоения в ClCN. Ярмус** (Direct *l*-type doubling transitions in ClCN. Yarmus Leonard), Phys. Rev., 1957, 105, № 3, 928—929 (англ.)

При помощи спектрометра со штарк-модуляцией в диапазоне 2280—4120 *Мгц* наблюдались переходы между уровнями *l*-удвоения в ClCN. Получена эмпирич. ф-ла для постоянной, определяющей частоту переходов: $q = 7{,}467467 - 1{,}327 \cdot 10^{-5}\, J(J+1)$. Параметр асимметрии равен $0{,}0101 \pm 0{,}0004$. Резюме автора

68203. **Знак параметра расщепления *a* в кубическом кристаллическом поле для *S*-состояния. Лоу** (Sign of the crystalline cubic field splitting parameter *a* in an *S* state. Low W.), Phys. Rev., 1957, 105, № 3, 792—793 (англ.)

Из тонкой структуры спектров парамагнитного резонанса определены *a* ($см^{-1}$) и *g*-фактор Mn^{2+} (+0,00186; 2,0014±5), Fe^{3+} (+0,0205; 2,0037±7) и Gd^{3+} (+0,0175; 1,991±1) в кристаллах MgO и CaF_2. Опыты проводились при гелиевых т-рах. Наблюдалось исчезновение компонент тонкой структуры $-^3/_2 \to -^1/_2$ и $-^5/_2 \to -^3/_2$ для Mn^{2+} и Fe^{3+} при изменении H_0. Знак *a* указывает, что из 2- и 4-кратно вырожденных уровней 1-й является нижним. У. Копвиллем

68204. **Квадрупольное взаимодействие ядер Na, $NaClO_3$, $NaBrO_3$. Гутовский, Вильямс** (Sodium nuclear quadrupole interactions in $NaClO_3$ and $NaBrO_3$. Gutowsky H. S., Williams G. A.), Phys. Rev., 1957, 105, № 2, 464—468 (англ.)

Измерено квадрупольное расщепление спектров ядерного магнитного резонанса Na^{23} в монокристаллах $NaClO_3$ (I) и $NaBrO_3$ (II). Изучена зависимость расщепления от давления и т-ры для I и от давления для II. Константы квадрупольной связи равны 779,2±±4 *кгц* и 842,4 ± 4 *кгц* для I и II соответственно. Зависимость константы квадрупольной связи от давления для I более сильная, чем для II. На основании эксперим. данных, подтвержденных теоретич. расчетами, утверждается, что изменение квадрупольной связи Na под влиянием давления и т-ры обусловлено изменением объема поля кристалла. Н. Померанцев

68205. **Стандартизация высокоразрешенных спектров ядерного магнитного резонанса. Зиммерман, Фостер** (Standardization of N. M. R. high resolution spectra. Zimmerman J. R., Foster M. R.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 3, 282—289 (англ.)

При измерениях хим. смещения (ХС) ядерного магнитного резонанса приходится определять интервалы частот или поля, отделяющие резонансные сигналы от ядер элемента, входящего в состав некоторого стандартного и другого исследуемого в-ва. При этом стандартное в-во или растворяется в исследуемом (внутреняя стандартизация), или же эти в-ва берутся в отдельных коаксиальных трубках (внешняя стандартизация). Найденные при помощи этих двух методик значения ХС могут отличаться очень сильно, что может привести к ошибочным и противоречивым заключениям. При внутренней стандартизации ошибка в основном возникает от взаимодействия стандартного и исследуемого в-в в смеси. При внешней стандартизации ошибка возникает из-за намагничения образцов; эта ошибка может быть вычислена. Поэтому при внешней стандартизации можно достичь лучших результатов. Автор вычислил ошибку в ХС при внешней стандартизации путем использования коаксиальных стеклянных трубок; из численных оценок следует, что этим методом ошибки могут быть уменьшены до $1/10^8$ части от внешнего магнитного поля. К. Валиев

68206. **Спектры ядерного магнитного резонанса некоторых производных фтороуглеродов. Муллер, Лаутербер, Сватос** (Nuclear magnetic resonance spectra of some fluorocarbon derivatives. Muller Norbert, Lauterbur Paul C., Svatos George F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1807—1810 (англ.)

Измерен хим. сдвиг δ ядер F^{19} в большом числе жидких перфторуглеродных соединений по сравнению с CF_3COOH. Измерения показывают, что значения δ для разных радикалов редко перекрываются и имеют более или менее постоянные значения в разных соединениях, в которые входит данный радикал. Поэтому по виду спектров ядерного резонанса можно судить о наличии в некоторой смеси в-в с теми или иными радикалами. Благодаря спин-спиновой связи ядер в ряде случаев наблюдена тонкая структура линий. Спин-спиновая связь ядер F^{19}, разделенных группой C — N — C, очень велика, гораздо больше, чем в случае, когда между ядрами фтора находится группа C = N — C. Из вида спектров найдено, что $C_3F_7CF = NCF_3$ существует в виде смеси двух изомерных форм, в одной из которых группа CF_3 при атоме N стоит в цис-положении, а в другой — в транс-положении относительно группы C_3F_7. К. Валиев

68207. **Ядерный магнитный резонанс в гексагидрате алюминий-гуанидин-сульфате. Мак-Колл** (Nuclear magnetic resonance in guanidinium aluminum sulfate hexahydrate. McCall David W.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 706—707 (англ.)

Линия протонного резонанса, наблюденная автором в порошке гексагидрата алюминий-гуанидин-сульфата, имеет промежуточную между гауссовой и лорентповой форму. Ширина линии уменьшается при повышении т-ры: второй момент линии равен 26,9; 19,8; 21,7 $э^2$ при т-рах 77, 199, 296° К соответственно. По-видимому, наблюденное сужение обязано известному эффекту сужения движением. Предполагается, что в данном случае движение заключается во вращении иона гуанидина вокруг своей тригональной оси; оно имеет частоту $\geqslant 10^5$ *гц* и возбуждается при т-рах ~ 199° К. К. Валиев

68208. **Протонный резонанс в гексагидрате алюминий-гуанидин-сульфате. Спенс, Маллер** (Proton resonance in guanidine aluminum sulfate hexahydrate. Spence R. D., Muller John), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 706 (англ.)

С целью определения положения протонов в кристаллах гексагидрата алюминий-гуанидин-сульфата, имеющих симметрию C_{3v}, изучены спектры протонного резонанса на этих кристаллах. В плоскости (0001), перпендикулярной к оси симметрии кристалла, расположены 6 протонных пар (в элементарной ячейке кристалла), принадлежащих молекулам кристаллизационной воды. Две пары лежат в плоскости, перпендикулярной к оси *a* кристалла, четыре другие — в плоскостях, образующих с осью *a* углы в 60°. Расстояние $p - p'$ для одной пары равно 1,63 А. Указанные 6 молекул воды расположены вокруг иона

2*

алюминия, находящегося, таким образом, на оси C_3. Линии от протонов группы гуанидина [$C(NH_2)_3$] перекрываются линиями от протонов молекул воды. Из вида спектров можно заключить, что 1) или векторы $p-p'$, соединяющие протонные пары гуанидина, перпендикулярны к плоскости (0001), и расстояния $p-p'$ равны 2,05 А, или 2) векторы $p-p'$ лежат в плоскости (0001) и расстояния $p-p'$ равны 1,63 А. Кроме того, во втором случае следует допустить вращение гуанидина в плоскости (0001). К. Валиев

68209. Частотная зависимость релаксации спинов протонов в водных растворах парамагнитных ионов. Нолл, Морган (Frequency dependence of proton spin relaxation in aqueous solutions of paramagnetic ions. Nolle A. W., Morgan L. O.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 642—648 (англ.)

Обнаружена частотная зависимость времени спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации протонов в водн. р-рах ионов $Cr(H_2O)_6^{3+}$ (**I**), $Mn(H_2O)_x^{2+}$ (**II**), $Co(H_2O)_x^{2+}$ (**III**), $Nd(H_2O)_x^{3+}$ (**IV**). Измерения проделаны на частотах 2,70; 5,50; 7,75; 14,0; 28,7 *Мгц*. Для р-ров **I** и **II** величина NT_1 (N — мол. конц-ия ионов) возрастает с частотой резонанса, тогда как NT_2 практически не изменяется; в результате отношение T_1/T_2 с частотой также возрастает. В р-рах **III** и **IV** как NT_1, так и NT_2 не зависят от частоты резонанса. Полученные результаты объясняются с помощью следующей модели. Тепловое движение протона, находящегося вблизи парамагнитного иона, характеризуется временем корреляции τ_e, отличным от времени корреляции более удаленных протонов τ_r. Полученные результаты удается объяснить при следующих значениях $\tau_e \cdot 10^9$ сек.: **I** 7,6, **II** 8,8, **III** $< 0{,}53$, **IV** < 2. К. Валиев

68210. Непосредственное измерение моментов кривой парамагнитного резонанса. Синусоидальная модуляция и гармонический анализ сигнала. Эрве (La mesure directe des moments caractéristiques de la structure de raie en résonance paramagnétique: Balayage sinusoïdal et analyse harmonique du signal. Hervé Jacques), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 11, 1475—1478 (франц.)

Установлена связь между моментами и компонентами кривой Фурье парамагнитного резонанса (КПР). Разработана техника измерения моментов КПР в случаях, когда ширина кривой больше или меньше амплитуды модуляции статич. магнитного поля. У. Копвиллем

68211. Парахоры связей кремний — бром и кремний — углерод (арил) и рефракция связи кремний— бром. Милс, Беккер (The silicon — bromine and silicon — carbon (aryl) bond parachors and the silicon — bromine bond refraction. Mills Alfred P., Becker Warren E.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 12, 1644—1645 (англ.)

Вычислены парахоры (P) силанов: триметилфенил (**I**), диметилдифенил (**II**), триметилбром (**III**), диметилфенилбром (**IV**), диметилбром (**V**) и метилдиэтилбром (**VI**). Измерены показатели преломления, плотности, вязкости и поверхностных натяжений. С предложенными ранее системами парахоров (РЖХим, 1955, 33870, Vogel A. J., Cresswell W. T., Jeffery Y. J., Leicester J., J. Chem. Soc., 1952, 531) найдены парахоры связей P (*мл/моль*): Si — Br 74,1, Si — C (аром.) 1,8. При этих значениях и значениях 17,85 для связи C — H и 16,5 для связи $C_{ap} - C_{ap}$ получено значение 190,0 для группы SiC_6H_5. Из найденных R_M и системы рефракций связей (РЖХим, 1954, 42662) получено значение 10,24 для рефракции связи Si — Br. Найдены константы Трутона **I** — **VI** в пределах, лежащих от 21,1 до 25,5. Вычислено ΔE (испар.)/ΔE (вяз.) при допущении, что ΔE (испар.) $= \Delta H$ (испар.) $- RT$. Значения ΔE (испар.)/ΔE (вяз.) составляют от 2,96 до 3,86. С. Барденштейн

68212. Применение новых теорий поляризации к расчету эффективных дипольных моментов полярных систем. Бурштейн Л. Л., Михайлов Г. П., Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 4, 688—693

Проведено исследование диэлектрич. поляризации полярных систем: метилметакрилата (**I**), фенилметакрилата (**II**) и его производных *о*-хлор-(**III**), дихлор-(**IV**), *п*-хлор (**V**) и их р-ров в бензоле. Значения эффективных дипольных моментов молекул μ (эф.) $= \mu\sqrt{g}$, где μ — дипольный момент в молекуле в среде, g — параметр корреляции, вычислялись по ф-лам статистич. теории поляризации. В р-рах при бесконечном разбавлении для всех в-в отношение μ (эф.)/μ составляет 0,91—0,94, μ(эф.)/μ_0 1,05—1,07. В неразб. полярных системах взаимодействие молекул приводит к уменьшению параметра корреляции: эта величина тем меньше, чем больше μ_0. Для **I**—**V** соответственно μ_0 1,79; 1,75; 1,92; 2,34; 2,73; μ (эф.)/μ 0,82; 0,76; 0,68; 0,65; 0,65. Т. Бирштейн

68213. Дипольные моменты тризамещенных бензолов. Часть II. Нарасимха-Рао (Dipole moments of tri-substituted benzenes. Part II. Narasimha Rao D. V. G. L.), Indian J. Phys., 1957, **31**, № 1, 60 (англ.)

В бензоле при 30° измерены дипольные моменты (в D) 2-хлор-4-толуидина 2,35; 2-хлор-6-толуидина 2,81; 4-хлор-2-толуидина 3,07; 3-хлор-2-толуидина 2,08; 5-хлор-2-толуидина 3,26 и сравнены с вычисленными по векторной сумме. В. Казакова

68214. Диэлектрические свойства четыреххлористого углерода, бензола и *о*-нитрофенола при высоких радиочастотах. Рефикулла, Иннас-Али (Dielectric properties of carbon tetrachloride, benzene and orthonitrophenol at high radio frequencies. Refiqullah A. K., Innas Ali Muhammad), Pakistan J. Scient. Res., 1956, **8**, № 4, 167—170 (англ.)

Исследованы диэлектрич. проницаемость ε и тангенс угла потерь $\mathrm{tg}\,\delta$ CCl_4 (**I**), C_6H_6 (**II**) и р-ра o-$O_2NC_6H_4OH$ (**III**) в **II** при частотах 108, 143 и 180 *Мгц* в интервале т-р 10—33°. В **I** и **II** ε и $\mathrm{tg}\,\delta$ почти не меняются с частотой и т-рой: для **I** $\varepsilon = 2{,}24$—$2{,}26$; $\mathrm{tg}\,\delta = (8{,}2$—$9{,}4) \cdot 10^{-4}$; для **II** $\varepsilon = 2{,}24$—$2{,}30$; $\mathrm{tg}\,\delta = (8{,}5$—$9{,}6) \cdot 10^{-4}$. В р-ре **III** в **II** ε растет с ростом конц-ии, стремясь к насыщению. При заданной конц-ии ε убывает с ростом частоты и не зависит от т-ры. $\mathrm{tg}\,\delta$ растет с частотой, линейно растет с конц-ией и уменьшается с т-рой. Время релаксации τ для р-ра **III** в **II** не зависит от частоты и конц-ии и растет от $6 \cdot 10^{-10}$ до $8{,}9 \cdot 10^{-10}$ при уменьшении т-ры от 33 до 10°. Выполняется ф-ла $\tau = (B/T)\exp(H/kT)$; $B = 4{,}3 \cdot 10^{-9}$; H $\tau = 1{,}6 \cdot 10^{-13}$ *эрг*. Сравнивая полученные значения со значениями $A = 8{,}0 \cdot 10^{-5}$ *пуаз*; $H\eta = 1{,}8 \cdot 10^{-13}$ *эрг* для бензола ($\eta = A\exp(H\eta/kT)$), авторы заключают, что теория Дебая применима неполностью и что перескоки диполей через потенциальный барьер между фиксированными положениями равновесия играют в этом случае большую роль. Оценен эффективный дипольный момент **III** $\mu = 1{,}28$ D. Т. Бирштейн

68215. Диэлектрические свойства воды при микроволновых частотах. Грант, Бьюкенен, Кук (Dielectric behavior of water at microwave frequencies. Grant E. H., Buchanan T. J., Cook H. F.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 156—161 (англ.)

Измерены вещественная ε' и мнимая ε'' части комплексной диэлектрич. проницаемости воды в микроволновом диапазоне. Найдено при 20° ε' 30,8; 61,5; 76,3; 77,2; 79,3; 80,3 и ε'' 35,2; 31,4; 15,6; 13,1; 7,9; 2,75 при λ 1,260; 3,225; 8,22; 10,00; 17,20; 52,0 *см* соответственно.

Измерены также ε' и ε'' при λ 17,2 и 52,0 *см* в интервале т-р 0°—70°. Величина ε' при λ 52,0 *см* использовалась в качестве низкочастотного предела ε_s, который уменьшается от 88,1 до 66,8 при изменении т-ры от 0° до 60°. Построенные кривые ε'' как функции ε' указывают на распределение времен релаксации: $\alpha = 0{,}02$. Высокочастотный предел $\varepsilon_\infty = 4{,}2$. Параметр распределения α определялся также по величине ε'' при $\lambda > \lambda_s$, где λ_s — длина волны, обратной времени релаксации: $\varepsilon'' / \varepsilon''_{\alpha=0} = (\lambda / \lambda_s)^\alpha$; $\varepsilon''_{\alpha=0} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\lambda_s / \lambda)$; $\alpha = 0{,}02 \pm 0{,}007$ при $\varepsilon_\infty = 4{,}5$. По величине $\lambda\varepsilon'' / (\varepsilon' - \varepsilon_\infty)$, являющейся функцией λ, λ_s и α, найдено $\alpha = 0{,}02 \pm 0{,}01$. Найдены значения λ_s в *см* (в скобках т-ра в °С); 3,33 (0), 2,38 (10), 1,74 (20), 1,36 (30), 1,09 (40), 0,89 (50), 0,73 (60). Т. Бирштейн

68216. **Водородная связь и основность циклических иминов. Серлс, Тамрес, Блок, Куортерман** (Hydrogen bonding and basicity of cyclic imines. Searles Scott, Tamres Milton, Block Frank, Quarterman Lloyd A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 4917—4920 (англ.)

Электронодонорные свойства этиленимина (азиридина) (I), триметиленимина (азетидина) (II), пирролидина (III), пиперидина (IV) и их N-метилпроизводных (Ia — IVa) изучены 2-мя способами: (1) определением термодинамич. константы pK_a путем измерения pH водн. р-ров при 25°, а для I — IV также при 35°; (2) спектроскопич. определением склонности к образованию водородной связи с CH_3OD по величине сдвига $\Delta\nu$ полосы связи OD. Первым способом показано, что основность изменяется с числом атомов цикла в порядке: $3 \ll 6 < 4 \leqslant 5$ для обоих рядов в отличие от циклич. эфиров, для которых ранее найден порядок $3 \ll 6 < 5 < 4$ (РЖХим, 1955, 5191). Для I — IV рассчитаны свободная энергия, теплота и энтропия диссоциации; значения последней указывают на порядок изменения основности $3 \ll 6 < 4 < 5$. Спектроскопич. путь позволяет лишь установить резкое отличие I от II — IV (и аналогично Ia от IIa — IVa). Как и для других гетероциклич. систем, 3-членный цикл обладает весьма слабыми электронодонорными свойствами, что авторы объясняют его ненасыщ. или ароматич. характером, так как для I отношение pK_a к способности образования водородной связи близко к таковому же для типично ароматич. оснований. Введение группы CH_3 в каждом случае снижает pK_a, но повышает склонность к образованию водородной связи. II синтезирован видоизмененным способом (Marckwald W., Frobenius O., Ber., 1901, **34**, 3552); выход 7%, т. кип. 62,5°/747 *мм*, $n^{20}D$ 1,4229. Ia получен по методу Элдерфилда (Elderfield R. E., Hageman H. A., J. Organ. Chem., 1949, **14**, 622); выход 30%, т. кип. 23,5°/739 *мм*. IIa синтезирован аналогично Ia из 49 *г* 3-метиламинопропанола-1; выход 3 *г*, т. кип. 40°/735 *мм*; пикрат, т. пл. 135—136°; пикролонат, т. пл. 212—213°. Приведены ν (OD). А. Сергеев

68217. **Ароматические азосоединения. Часть VIII. Исследование внутримолекулярной водородной связи в 8-оксихинолине. Баджер, Баттери** (Aromatic azo-compounds. Pat VIII. A study of intramolecular hydrogen bonding in 8-hydroxyquionoline. Badger G. M., Buttery R. G.), J. Chem. Soc., 1956, March, 614—616 (англ.)

Исследованы спектры поглощения 8-окси-5-фенилазохинолина (I) и его N-окиси (II). У I имеются 2 полосы с λ (макс.) 385 *мμ* (интенсивная) и 470 *мμ* (слабая), а у II только одна полоса 410 *мμ*. Сравнение со спектрами 4-фенилазо-1-нафтола (III), имеющего полосы ~ 408 (азоформа) и 462 *мμ* (фенилгидразонная форма), метилфенилгидразона 1,4-нафтохинона (IV) (одна полоса ~ 460 *мμ*) и 4-фенилазо-1-метоксинафталина (V) (одна полоса 392 *мμ*) приводит к выводу, что в I, аналогично III, имеет место таутомерное равновесие между оксиазо (A) и хинонгидразонной формами, сдвинутое в сторону A вследствие наличия внутримолекулярной водородной связи между оксигруппой и атомом азота хинолинового кольца, образующей 5-членное кольцо. В II равновесие полностью сдвинуто в сторону A благодаря наличию более прочной внутримолекулярной водородной связи между гидроксильной группой и оксидным кислородом с 6-членным циклом. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 19204. Н. Спасокукоцкий

68218. **Инфракрасные спектры газовых смесей при высоком давлении. Кулон, Галатри, Робен, Водар** (Infra-red spectra of gaseous mixtures under high pressure. Coulon R., Galatry L., Robin J., Vodar B.), Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 22—29 (англ.)

Обзор. Библ. 50 назв. Т. Бирштейн

68219. **Одновременные переходы в смесях жидкостей. Хоге** (Simultane overgangen in vloeistofmengsels. Hooge F. N.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 48, 850—853 (голл.; рез. англ.)

Доклад о работах автора. См. РЖХим, 1956, 15340.

68220. **Получение и свойства кристаллических литийалкилов. Браун, Роджерс** (The preparation and properties of crystalline lithium alkyls. Brown Theodore L., Rogers Max T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 8, 1859—1861 (англ.)

Криоскопич. измерения с р-рами C_2H_5Li (I) в бензоле указывают на сильную ассоциацию I с вероятным образованием гексамеров. Исследованы ИК-спектры твердых CH_3Li и I и р-ров последнего в бензоле. В спектре р-ров I найдены две полосы при 920 и 877 $см^{-1}$, интерпретируемые как колебания Li — C, вторая из которых усиливается при разбавлении и поэтому отнесена к мономеру. Из эмпирич. кривой зависимости силовой постоянной от энергии связи в металлалкилах для энергии связи Li — C получено 57 *ккал/моль*. В. Алексанян

68221. **Конференция по молекулярной оптике и структурной физической химии.** — (Colloque national sur l'optique moléculaire et la physicochimie structurale), Cahiers phys., 1956, № 73, 22—48; № 74, 22—23, 30—34, 34—37, 37—38; № 75—76, 60—72 (франц.)

Доклады: Торель (Taurel Lucienne): Исследование рассеяния света монокристаллами фосфата аммония и хлорида натрия; Табури (Taboury Félix-Jean): Экспериментальное исследование ИК-полосы валентного колебания кетонного карбонила; Леконт (Lecomte Jean): ИК-спектры поглощения в области 6-й октавы, полученные в лаборатории физических исследований Сорбонны; Венсан (Vincent Josette): Кажущееся и истинное поглощение в колебательно-вращательных спектрах газов; Леба, Гарригу-Лагранж, Жозьен (Lebas Jeanne-Marie, Garrigou-Lagrange Chantal, Josien Marie-Louise): Исследование колебаний бензольного кольца в области 1400—1600 $см^{-1}$; монопроизводные и пара-дипроизводные; Пино, Пати, Жозьен (Pineau Paul, Paty Marcel, Josien Marie-Louise): Комплексы пиррола; определение некоторых констант равновесия с помощью ИК-спектроскопии; Чеккальди, Тро, Рот (Ceccaldi M., Thro C., M-lle, Roth E.): Влияние растворенных солей на ИК-спектры поглощения изотопных молекул воды в жидком состоянии; Верныо (Vergnoux Anne-Marie): Дисперсия двулучепреломления одноосных кристаллов в ИК-области; Лакомб, Суриссо, Сомань, Кастинель, Дизабо, Лейоним, Жозьен (Lascombe Jean, Saurisseau

Gabriel, Saumagne Piérre, Castinel Colette, Dizabo Piérre, Leicknam Jean-Pierre, Josien Marie-Louise): Приложение теории Кирквуда — Бауэра — Мага к обнаружению ассоциации молекул; Кастинель, Кала, Жозьен (Castinel Colette, Calas Raymond, Josien Marie-Louise): Поворотная изомерия замещенных эфиров уксусной к-ты по данным ИК-спектроскопии; Оаро, Пако, Паскаль (Hoareu Jean, Pacault Adolphe, Pascal Paul): Магнетохимическая систематика; Жозьен, Жуссо-Дюбьен (Josien Marie-Louise, Joussot-Dubien Monique): Пример образования внутримолекулярной связи C = O...HN, обнаруженной с помощью ИК-спектроскопии; Кала, Дюффо, Жуссо-Дюбьен, Пако (Cala Raymond, Duffaut Norbert, Joussot-Dubien Jacques, Pacault Adolph): Получение и магнитные свойства некоторых кремнеорганических соединений; Иберсфельд (Uebersfeld Jean): Обнаружение возбужденных состояний химической связи с помощью парамагнитного электронного резонанса; Ренье, Барриоль (Regnier Simone, Barriol Jean): Соответствие между металлической моделью электронов и методом МО в приближении ЛКАО; Лаффитт (Laffitte Elisabeth): Применение линейной металлической модели; Маршан, Пако (Marchand André, Pacault Adolphe): К исследованию металлической модели; Барриоль, Никитин, Эль-Комосс (Barriol Jean, Nikitine Serge, El-Komoss): Попытка интерпретации спектров поглощения кристаллич. фиолетового в приближении металлич. модели с учетом разветвлений; Роже (Roger Frederic): Матричные методы учета взаимодействия составных частей в молекулярной спектроскопии; Дешан, Пати, Жозьен (Deschamps Jean, Paty Marcel, Josien Marie-Louise): Влияние заместителей на колебания C=O в *пара*-хинонах. Интерпретация с помощью метода МО в приближении ЛКАО; Маршан, Пако (Marchand André, Pacault Adolphe): Изучение магнетизма двумерного электронного газа; Оаро, Жуссо-Дюбьен, Лемансо, Люмброзо, Пако (Hoarau Jean, Joussot-Dubien Jacques, Lemanceau Bernard, Lumbroso Nicole, Pacault Adolphe): Магнитная анизотропия бензола. М. Д.

68222 К. **Квантовая химия. Введение. Козман** (Quantum chemistry; an introduction. Kauzmann Walter. New York, Acad. Press, 756 pp., 12 doll.) (англ.)

68223 К. **Дипольные моменты. Барьоль** (Les moments dipolaires. Barriol Jean. Paris, Gauthier-Villars, 1957, 186 p., ill., 3000 fr.) (франц.)

68224 Д. **Некоторые закономерности в изменении длин связей углерод — галоген (Электронографическое исследование строения молекул некоторых галогенпроизводных органических соединений). Вилков Л. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

68225 Д. **Спектры комбинационного рассеяния и строение углеводородов. Сущинский М. М.** Автореф. дисс. докт. физ.-матем. н., Физ. ин-т АН СССР, М., 1957

См. также: Спектры 68274, 68459, 68580. Магнитные св-ва 68460. Внутр. вращение. Реакц. способность 68698—68702. Межмол. взаимодействие и водородная связь 68288

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

68226. **Обобщение федоровских групп. Заморзаев А. М.,** Кристаллография, 1957, **2**, № 1, 15—20

Дается метод, его теоретич. обоснование и обзор результатов вывода пространственных групп симметрии и антисимметрии (черно-белых, или шубниковских). С помощью теории групп разрабатывается общая теория шубниковских групп, обосновывающая практич. метод их вывода из федоровских групп, примененный ранее А. В. Шубниковым к изучению симметрии и антисимметрии конечных фигур.

По резюме автора

68227. **Мозаики для 46 плоских (шубниковских) групп антисимметрии и для 15 (федоровских) цветных групп. Белов Н. В., Белова Е. Н.,** Кристаллография, 1957, **2**, № 1, Библ. 21—22

68228. **Симметрия и различного рода антисимметрия конечных фигур. Заморзаев А. М., Соколов Е. И.,** Кристаллография, 1957, **2**, № 1, 9—14

Антисимметрия А. В. Шубникова получает обобщение в виде антисимметрии различного рода, если приписывать точкам фигуры не один знак, а два, три или больше в различных смыслах. Развита общая теория и дана классификация групп симметрии и различного рода антисимметрии, после чего произведен подсчет числа конечных кристаллографич. групп такого рода. Этот подсчет нетривиален для случая двух и трех знаков, но становится тривиальным для конечных фигур в случае четырех и более знаков.

Резюме авторов

68229. **К теории метода радиального распределения. Вайнштейн Б. К.,** Кристаллография, 1957, **2**, № 1, 29—37

Для рассмотрения свойств функции радиального распределения использован интеграл Фурье. Предложен новый способ нормировки, позволяющий использовать для этой цели кривую интенсивности в целом, а не только ее дальние области. Показано, что для анализа пиков функции радиального распределения нужно знать лишь относительные значения весов атомов K_i, а не абсолютные (как, напр., в электронных единицах в рентгенографии). Выяснена зависимость весов пиков от атомного номера в рентгенографии и электронографии. В электронографии $K_i \sim Z$.

Резюме автора

68230. **Новые атомные форм-факторы для бериллия и бора. Айберс** (New atomic form factors beryllium and boron. Ibers James A.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 1, 86 (англ.)

Предложенное ранее обобщение метода Хартри — Фока (РЖХим, 1956, 42261, 42262) использовано для расчета форм-факторов Be и B. Получены данные, хорошо совпадающие с ранее опубликованными (РЖХим, 1956, 67596; McWeeny R., Acta crystallogr., 1951, **4**, 513). Г. Гольдер

68231. **Методы подсчета структурных факторов. Рамасешан, Сундара-Рао** (Some techniques for structure factor calculations. Ramaseshan S., Sundara Rao R. V. G.), J. Indian Inst. Sci., 1957, **AB39**, № 1, A34—A40 (англ.)

Рассматриваются рациональные приемы подсчета структурных факторов, значительно ускоряющие вычисления. Подробно описана таблица Пепинского для нахождения структурных факторов типа $\pm \cos$ (или $\sin) 2\pi h x_i \cdot \cos$ (или $\sin) 2\pi k y_i$ и показано, как с помощью вычислительных машин эта таблица может быть использована для подсчета трехмерных структурных факторов типа $\cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$.

Т. Тархова

68232. **О двух проблемах, связанных с эффектом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами: нахождении распределения частиц по массе и поправки на полихроматичность излучения. Лудзати** (Sur deux problemes rélatifs à la diffusion des rayons X aux petits angles: détermination de la di-

stribution des masses et correction du polychromatisme. Luzzati V.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 1, 33—34 (франц.)

Показано, что с помощью преобразования Фурье для ур-ния $f(x) = \int_0^\infty k(xy)g(y)dy$, где $g(y)$ — неизвестная функция, можно установить распределение частиц по массе в образце, для которого известны данные о рассеянии под малыми углами, а также учесть поправку в кривой рассеяния, обусловленную полихроматичностью излучения. Б. Пинес

68233. Определение кристаллографических направлений векторов в кристалле. Дейвиссон (The determination of the crystallographic directions of paths in crystals. Davisson J. W.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 2, 97—98 (англ.)

Дана система линейных ур-ний, которые однозначно связывают кристаллографич. направления векторов с углами ϑ и φ, образуемыми этими векторами с кристаллич. пластинкой известной ориентации, причем ϑ — угол между данным вектором и нормалью к пластинке, а φ — угол между проекциями данного вектора и вектора известной ориентации. Т. Х.

68234. Расчет поправки на поглощение при измерениях интенсивностей дифракционных отражений от монокристаллов при помощи высокоскоростных вычислительных машин. Бьюсинг, Леви (High-speed computation of the absorption correction for single crystal diffraction measurements. Busing William R., Levy Henri A.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 180—182 (англ.)

Предложен метод вычисления поправки на поглощение для кристалла, ограниченного произвольно расположенными гранями (вогнутые углы отсутствуют). Метод основывается на представлении подлежащего вычислению интеграла взвешенной суммой конечного числа (m) слагаемых (метод Гаусса):

$$\int_a^b dx \int_{c(x)}^{d(x)} dy \int_{e(x,\,y)}^{f(x,\,y)} g(x,\,y,\,z)\,dz \approx$$
$$\approx \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m (b-a)\,[d(x_i)-c(x_i)]\cdot$$
$$\cdot[f(x_j,\,y_j)-e(x_i,\,y_i)]\cdot R_iR_jR_k\, g(x_i,\,y_j,\,z_k),$$

где $x_i = a + (b-a)\,u_i$; $y_j = c(x_i) + [d(x_i) - c(x_i)]\,u_j$; $z_k = e(x_i,\,y_j) + [f(x_i,\,y_j) - e(x_i\,y_j)]u_k$, $g(x_i\,y_j\,z_k) = \exp^{-[\mu(r_\alpha+r_\beta)]}/V$. Вычисление проводилось следующим образом: 1) определялись с помощью измерений коэф. в ур-ниях для плоскостей, ограничивающих образец; 2) измерялся или вычислялся коэф. поглощения (μ); 3) по дифракционным данным определялись угловые координаты плоскости отражения относительно граней кристалла; 4) полученные величины подавались на вход вычислительной машины; вычислялись последовательно: а) пределы интегрирования, б) путь прямого и отраженного пучка в образце r_α и r_β, в) экспонента и, наконец, сумма. Для убыстрения вычисления величины, не зависящие от угла θ (a, b, c, d, e, f, R и др.), вычислялись один раз и затем хранились в памяти машины. При $m = 8$ относительная средняя квадратичная ошибка в вычислении поправки равна 0,2%. Для кристалла с 6 гранями время, затраченное на вычисление поправки, составило несколько десятков секунд на каждое отражение. Д. Хейкер

68235. О приготовлении препаратов волокон для сравнительной рентгенографической оценки степени кристалличности. Краткий, Краусс (Über die Herstellung von Faserpräparaten für die vergleichende röntgenographische Messung des kristallinen Anteiles. Kratky O., Krausz A.), Kolloid — Z., 1957, **151**, № 1, 14—18 (нем.)

Указывается, что при сравнительном исследовании степени кристалличности волокон, напр. текстильных, должны оставаться неизменными геометрия съемки, условия облучения, внешняя форма образца, а также должны быть учтены различия в плотности образцов и ориентировке волокон. Кратко рассмотрев несколько методов, позволяющих преодолеть трудности, связанные с нестабильностью первичного рентгеновского пучка, авторы предлагают новый метод, исключающий главный источник ошибок, обусловленный невоспроизводимостью размеров, плотности и ориентировки в образце. Этот метод основывается на том, что при толщине образца, отвечающей максимуму интенсивности отраженных лучей и определяемой из выражения $d = 2[\mu(1 + 1/\cos 2\Theta)]^{-1}$ (μ — коэф. поглощения, Θ — угол Вульфа — Брэгга), ошибка в толщине или плотности образца очень мало влияет на изменение интенсивности отражения. Для того, чтобы получить изотропный образец, волокна мелко нарезались и с очень малой плотностью помещались в достаточно большой держатель образцов. Измерения, выполненные на отдельных образцах целлюлозы, показали хорошее согласие с результатами других исследователей. Д. Хейкер

68236. Метод фотометрирования рентгенограмм Зеемана — Болина и Гинье. Ланг, Зимон (Eine Methode zur photometrischen Auswertung von Seemann — Bohlin- und Guinier-Röntgenaufnahmen. Lang M., Simon A.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 1, 7 (нем.)

Предложены метод и устройство, позволяющие исключить расширение линий, обусловленное косым падением. Устройство включает поворачивающийся держатель пленки, дающий возможность устанавливать вблизи каждой фотометрируемой линии пленку к лучу фотометра под косым углом, равным углу падения интерференционного луча на рентгенограмму. Во избежание последствий, вызванных смещением пленки из фокальной плоскости, применяется узкая щель, а уменьшение интенсивности света, попадающего в регистрирующее устройство фотометра, компенсируется использованием электронного умножителя. Б. Пинес

68237. Оптический метод изучения дифракции от несовершенного кристалла. I. Модулированные структуры. Уиллис (An optical method of studying the diffraction from imperfect crystals. I. Modulated structures. Willis B. T. M.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A239**, № 1217, 184—191 (англ.)

Соответствие между оптич. дифракционной картиной от 2-мерной решетки и явлением рентгеновской дифракции в кристаллах используется для изучения эффектов дифракции от несовершенных (дефектных) кристаллов. Описан способ изготовления на тонкозернистой фотопластинке 2-мерной дифракционной решетки, имитирующей структуру дефектного кристалла (имеющей одномерно и двумерно модулированную структуру с синусоидальной модуляцией). Решетка помещалась в ванну из кедрового масла между двумя оптически параллельными стеклянными пластинами. Картина дифракции Фраунгофера от нее наблюдалась с помощью усовершенствованного дифрактометра Липсона. Приведены снимки картин оптич. дифракции от модулированных структур с периодич. вариацией параметров решетки (как у сплава Cu_4FeNi_3), а также одновременной вариацией параметров решетки и структурных амплитуд (аналогично эффекту у состаренных Cu-Al сплавов). Результаты сравниваются с данными известных расчетов. Б. Пинес

68238. К вопросу об изменении интенсивности рентгеновских линий при деформировании поликристаллов. Смирнов Б. И., Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 1, 218—220

Исследовано изменение интенсивности интерференционных линий (110), (200), (211), (220) в Fe-K_α-излучении при деформировании сжатием ступенями (максим. деформация 30%) поликристаллов армко-железа по схеме, которая позволяет исключить влияние текстуры на отношение интенсивностей линий (110) и (220). Установлено, что интенсивность различных линий при деформировании меняется по-разному, вследствие чего изменение интенсивности отдельно взятой линии не может характеризовать искажения 3-го рода, как это принято во многих исследованиях. Вместо ожидавшегося уменьшения отношения интенсивностей I_{220}/I_{110} в случае роста искажений при деформировании оказалось, что это отношение для всех образцов остается постоянным и не показывает наличия искажений 3-го рода при деформировании железа сжатием после площадки текучести до 30% деформации. П. Павлов

68239. Установка для исследования диффузного рассеяния рентгеновских лучей вблизи узлов обратной решетки. Маненц (Dispositif permettant l'étude aux rayons X par réflexion de la diffusion au voisinage des nauds du réseau reciproque. Manenc J.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 4, 259—260 (франц.)

Описана установка для изучения диффузного рассеяния вблизи отражений Брегга от кристаллов сплава, подвергшегося структурному упрочнению. Применено монохроматизованное излучение, фокусированное отражением. Резюме автора

68240. Рентгенографическое исследование предполагаемой высокотемпературной аллотропии рутения. Холл, Крангл (An X-ray investigation of the reported high-temperature allotropy of ruthenium. Hall E. O., Crangle J.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 240—241 (англ.)

Рентгенографически (методом порошка) в вакууме в высокотемпературной порошковой камере Unicam S. 150 (максим. т-ра 1400°) исследованы помещенные в SiO_2-капилляры образцы Ru высокой чистоты. Найдено постепенное увеличение a и c/a при изменении т-ры от комнатной до 1300° с отсутствием аномалий при 1035 и 1190°, что опровергает предположение о наличии структурных превращений при этих т-рах с образованием β- и γ-фазы (Jaeger F. M., Rosenbohm E., Proc. Acad. Sci. Amst., 1931, **34**, 808). В. Глазков

68241. Рентгенографическое определение упорядочения и атомных размеров у твердых растворов Co-Pt. Рудман, Авербах (X-ray determinations of order and atomic sizes in Co-Pt solid solutions. Rudman P. S., Averbach B. L.), Acta metallurgica, 1957, **5**, № 2, 65—73 (англ.; рез. франц., нем.)

Равновесный коэф. дальнего порядка сплава Co-Pt определялся рентгенографически (с использованием измерений интенсивности и определения степени тетрагональности) на закаленных после выдержки при различных т-рах порошковых прессовках. Крит. т-ра (точка Кюри упорядочения) $T_c = 833 \pm 2°$. Дальний порядок исчезает при этой т-ре при нагреве скачком от значения $S_c = 0{,}78$. На образцах неупорядоченных сплавов Co-Pt (полученных закалкой порошковых прессовок) путем измерения диффузного рентгеновского рассеяния определены коэф. ближнего порядка и «коэф. размеров» (КР). Ближний порядок состоит в предпочтительном образовании разноименных соседств и по величине сравним с имеющимся в системе Au — Cu. Для толкования КР, определяющих интенсивность диффузного рассеяния, в связи с отличиями в атомных радиусах (и соответствующими локальными искажениями решетки) проведены некоторые расчеты. С помощью теории упругости из данных о параметре решетки и об упругих константах определены средние размеры атомов в р-ре. В сопоставлении с КР это позволило выяснить изменение формы атомов в твердом р-ре, а также подсчитать отношение осей c/a, оказавшееся в хорошем согласии с опытом, в полностью упорядоченном р-ре Co-Pt. Б. Пинес

68242. Трифторид лантана LaF_3. Трифторид неодима NdF_3. Старицкий, Аспри (Lanthanum trifluoride, LaF_3. Neodymium trifluoride, NdF_3. Staritzky Eugene, Asprey L. B.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 5, 856—857 (англ.)

Определены параметры решетки и показатели преломления LaF_3 и NdF_3. Приведены данные спектра поглощения NdF_3. Найдена линейная зависимость мол. рефракции от атомного номера лантанида для гексагон. LaF_3 и NdF_3 и ромбич. SmF_3 и YbF_3. В. Г.

68243. Исследования тройных систем молибден — кремний — бор, вольфрам — кремний — бор и системы VSi_2—$TaSi_2$. Новотный, Димакопулу, Куделька (Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: Molybdän — Silizium — Bor, Wolfram — Silizium — Bor und in dem System: VSi_2—$TaSi_2$. Nowotny H., Dimakopoulou E., Kudielka H.), Monatsch. Chem., 1957, **88**, № 2, 180—192 (нем.)

Установлена диаграмма состояния тройной системы Mo — B — Si при 1600°. В системе образуется одно тройное соединение Mo_5SiB_2, находящееся в равновесии с Mo_3Si и твердыми р-рами на основе Mo, Mo_5Si_3 (*T*1), Mo_2B и MoB. Соединение обладает структурой типа *T*2 (как Nb_5Si_3, Ta_5Si_3, α-Ta_5Ge_3) тетрагон. сингонии, с параметрами решетки: a 6,001, c 11,01 kX, и параметрами: x_{Mo} 0,160, z_{Mo} 0,143, x_B 0,375. Структуру того же типа имеет соединение $W_5Si_{1,5}B_{1,5}$(a6,035, c 10,97 kX). Двойное соединение Mo_5Si_3 (*T*1) растворяет B, а соединения Mo_2B и α-MoB — Si. В растворяет небольшое кол-во Si. В системе B — Si образуется соединение SiB_n ($n \geqslant 10$) с металлич. свойствами. VSi_2 и $TaSi_2$ (тип $CrSi_2$) образуют друг с другом непрерывный ряд твердых р-ров. П. Крипякевич

68244. Структура кальциевого феррита. Деккер, Каспер (The structure of calcium ferrite. Decker B. F., Kasper J. S.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 4, 332—337 (англ.)

Рентгенографически (методы прецессии и Вейссенберга на λ Mo; метод порошка на λ Cr) исследовалась структура $CaFe_2O_4$, полученного из эквимолярной смеси $CaCO_3$ и Fe_2O_3, помещавшейся в Zr-тигли и нагревавшейся в муфеле до 900° на воздухе при последующем быстром повышении т-ры до 1250° (т. пл.); расплав охлаждается затем до 1200° и выдерживается при этой т-ре 20 мин., после чего охлаждается до комнатной т-ры; при этом образуются кристаллы длиной 1—2 и диам. 0,1—0,2 *мм*. Параметры решетки: a 9,230; b 10,705, c 3,024 A, ϱ 4,53, $Z = 4$, ф. гр. *Pnam*. Структура определена методом проб и знаковых соотношений с применением вычислительной машины IMB. $CaFe_2O_4$ изоморфен $CaTi_2O_4$ и CaV_2O_4. Г. С.

68245. Структура $[Fe(H_2O)_4Cl_2]SbCl_6 \cdot 4H_2O$. Феррари, Кавалька, Тани (La struttura dell'esacloroantimoniato di tetraacquo-dicloro-ferro (III) tetraidrato, $[Fe(OH_2)_4Cl_2]SbCl_6 \cdot 4H_2O$. Ferrari Adolfo, Cavalca Luigi, Tani Maria Eleonora), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 1, 22—26 (итал.)

Соединение $[Fe(H_2O)_4Cl_2]SbCl_6 \cdot 4H_2O$ образует тетрагон. кристаллы: a 6,97, c 9,85 A, ϱ (изм.) 2,07, $Z = 1$, ф. гр. D_{4h}^1. Структура определена по порошкограмме из кристаллохим. соображений (метод проб.). Приведены координаты атомов. Расположение аддендов вокруг атомов Sb (6 атомов Cl) и Fe (4 молекулы H_2O и 2 атома Cl) — октаэдрическое. Кратчайшие расстояния: Fe — $Cl_{(1)}$ 2,36 A (сумма ионных радиусов 2,41 A, сумма ковалентных радиусов 2,24 A);

$Cl_{(3)}$ ...$Cl_{(3)}$ в том же октаэдре 3,40 A, между соседними октаэдрами 3,52 A; $H_2O_{(1)}$ ...$H_2O_{(1)}$ в том же октаэдре 2,94 A, в смежных октаэдрах 2,81 A; $H_2O_{(1)}$...$Cl_{(1)}$ в том же октаэдре 3,15A; миним. расстояние $H_2O_{(2)}$...$Cl_{(3)}$ 3,20A. Т. Хоцянова

68246. **Кристаллическая структура дифенилсульфоксида. Эйбрахамс** (The crystal structure of diphenyl sulfoxide. Abrahams S. C.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 6, 417—422 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование $(C_6H_5)_2SO$. Параметры монокл. решетки: *a* 8,90, *b* 14,08, *c* 8,32 A, β 101°7′, ϱ (изм.) 1,276, *Z* = 4, ф. гр. $P2_1/n$. Структура расшифрована методами изоморфного замещения и проб с уточнением координат методом наименьших квадратов. Межатомные расстояния и валентные углы: S — O 1,47±0,016, S — C 1,76±0,015, C — C 1,40±0,008 A; S — C — O 106°10′±40′, C — S — C 97°19′±58′, S — C — C 119°27′±34′. Подтверждено пирамидальное расположение трех связей вокруг атома S. Двугранный угол между фенильными кольцами составляет 75° 50′ ± 68′ и между плоскостями колец и плоскостью C — S — C 81° 57′ ± 49′. Л. Школьникова

68247. **Текстура пирофиллитов и ее влияние на дифференциальную термическую кривую. Орсель, Энен, Кайер** (La texture des pyrophyllites et son influence sur leur courbe thermique différentielle. Orcel Jean, Hénin Stéphane, Caillère Simonne), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 10, 1383—1386 (франц.)

Продолжая изучение термич. кривых пирофиллита (Orcel J., Congrès Internat. des Mines. Métallurgie et Géologie appliquée 1935, Sect. Géol. appl., p. 365), авторы пришли к заключению, что их различие можно объяснить только размером кристаллов. Рентгенографически установлено, что часто образцы представляют собой псевдомонокристаллы, текстурированные агрегаты чрезвычайно вытянутых вдоль оси *a* = 5,17 A кристаллитов с очень различными сечениями. Н. З.

68248. **Кристаллическая структура дифенила при различных температурах. Кришна-Мурти** (The crystal structure of diphenyl at different temperatures. Krishna Murti G. S. R.), Indian J. Phys., 1957, **31**, № 1, 1—5 (англ.)

Из порошкограмм дифенила определены параметры решетки при 32° (*a* 8,29, *b* 5,82, *c* 9,48 A, β 94°41′) и при —180° (7,98, 5,70, 9,37 A, 95°21′). Коэф. расширения вдоль осей *a*, *b*, *c* равны $\alpha(a)$ 18,33·10^{-5} $\alpha(b)$ 9,93·10^{-5} $\alpha(c)$ 5,54·10^{-5}. Незначительное изменение β с т-рой указывает, по мнению автора, на небольшое вращение (при низких т-рах) молекулы в ячейке. Большое сокращение ячейки вдоль оси *a* при низких т-рах объясняется автором появлением некоторых дополнительных сил взаимодействия, которые вызывают также изменение УФ-спектра поглощения кристалла при низких т-рах (РЖХим, 1955, 9011). В. Пахомов

68249. **Кристаллографические данные для глицилглицината меди. Хермодссон, Страндберг** (Crystal data of Cu-glycylglycine. Hermodsson Y., Strandberg B.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 6, 434—435 (англ.)

Проведено предварительное рентгенографич. исследование $Cu[NH_2CH_2CONCH_2COO]\cdot 3H_2O$. Призматич. синие кристаллы относятся к монокл. сингонии. Параметры решетки: *a* 14,95, *b* 7,54, *c* 15,80 A, β 102° 13′, ϱ (изм.) 1,89, *Z* = 8, ф. гр. $P2_1/n$. Л. Школьникова

68250. **Электронографическое исследование нитридов молибдена. Пинскер З. Г., Каверин С. В., Троицкая Н. В.**, Кристаллография, 1957, **2**, № 1, 179—181

Проведено предварительное электронографич. исследование процессов азотирования и структуры нитридов молибдена. Установлены условия получения куб. нитрида Mo_2N, а также существование двух гексагон. фаз (состава ∼ MoN) с периодами: (I) *a* = 5,72, *c* = 5,60 A и (II) *a* = 5,665, *c* = 5,52. Первая из этих фаз обладает слоистой структурой и, по-видимому, содержит меньшее кол-во азота, чем вторая. Резюме авторов

68251. **Асимметричные электронограммы от молибденита. Уеда, Миякэ** (Asymmetric electron diffraction pattern from molybdenite. Uyeda Ryozi, Miyake Shizuo), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 1, 53—57 (англ.)

При получении электронограмм на отражение от плоскости скола (0001) MoS_2 наблюдалось отсутствие симметрии относительно плоскости падения $(10\bar{1}0)$, что является еще одним типом нарушения закона Фриделя. Рассматривая далее случай одновременного прохождения сферы Эвальда вблизи нескольких узлов обратной решетки, авторы получают из основных соотношений динамич. теории Бете для амплитуд рассеянных пучков в кристалле $U_s = v_s/Q_s$, где $v_s \sim V_s$, V_s — коэф. Фурье разложения потенциала и Q_s — функция (динамич.) резонансной ошибки. Отсюда следует неравенство $|R| \neq |R'|$ для амплитуд отражений типа $ho\bar{h}l$ и $\bar{h}ohl$, расположенных симметрично относительно плоскости $(10\bar{1}0)$ на снимке. Авторы различают 3 случая нарушения закона Фриделя: 1-й характеризуется наличием (энергетически) связанных отражений, причем (в отличие от 2-го и 3-го типов) интенсивность рефлексов соответствует области селективного отражения. 2-й тип нарушений связан с интерференцией рассеянных пучков внутри кристалла и 3-й (электронограммы от MoS_2) с интерференцией вне кристалла двух рассеянных волн, имеющих равные тангенциальные компоненты на границе с вакуумом. З. П.

68252. **Нейтронографическое исследование железо-никелевых сплавов пермаллойного класса. Лященко Б. Г., Литвин Д. Ф., Пузей И. М., Абов Ю. Г.**, Кристаллография, 1957, **2**, № 1, 64—73

Методом однокристального нейтронного спектрометра исследованы монокристаллы Fe-Ni-сплавов (50, 70, 75, 80%-ные пермаллои), а также сплавов, легированных Mo, Cr, Cu (Mo-пермаллой, супермаллой, 74%-ный пермаллой с Cr и 75%-ный пермаллой с Cu). По данным исследования намечена концентрационная область существования сверхструктуры. Измерена температурная зависимость интенсивности сверхструктурного отражения и оценены размеры областей дальнего порядка в упорядоченном сплаве стехиометрич. состава Ni_3Fe. Обнаружены также некоторые особенности упорядочения тройного твердого р-ра, содержащего хром. Резюме автора

68253. **Электронно-микроскопическое изучение минералов. Грицаенко Г. С., Горшков А. И.**, Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, **86**, № 1, 48—51

Получены негативные электронно-микроскопич. снимки с 8 различных препаратов тонкодисперсных минералов: каолинита, галлуазита, нонтронита, монтмориллонита, асбеста хризотилового и амфиболового, аллофана и ферримолибдита. Для усиления рельефности и контрастности снимков препараты подтенялись в вакууме тяжелыми металлами. И. Третьяков

68254. **Изучение атомной структуры поверхности металлов в автоионном микроскопе. Мюллер** (Study of atomic structure of metal surfaces in the field ion microscope. Müller Erwin W.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 1, 1—6 (англ.)

Рассматриваются отдельные вопросы теории описанного автором ранее (Z. Phys., 1951, **131**, 136; РЖХим, 1956, 75440; 1957, 23614) ионного проектора, в котором

изображение создается ионами газа, движущимися в сильном электрич. поле, приложенном между металлич. острием и экраном. Обсуждается влияние т-ры острия, напряженности электрич. поля, радиуса острия и других факторов на разрешающую способность прибора. И. Я.

68255. **Электронная структура донорного состояния в кремнии. Инуи, Мимура** (シリコンの不純物準位の電子的構造·犬井鉄郎，三村宏)，物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1957, № 105, 62—75 (японск.)

68256. **Дефекты в кристаллических телах. Сосновский** (Defekty w ciałach krystalicznych. Sosnowski L.), Postępy fiz., 1955, 6, № 2, 258—259 (польск.)

Сообщение о Международной конференции «Дефекты в кристаллич. телах», происходившей 13—17 июля 1954 г. в Бристоле. А. П.

68257. **Соотношение между вероятностью упорядочения и коэффициентом диффузии в Cu_3Au. Ши Шиюань** (有序化幾率和擴散系數之間的關系·施士元)，科學通報, Кэсюэ тунбао, 1957, № 3, 84—85 (кит.)

68258. **Температурная зависимость предела упругости кристаллов галоидных соединений щелочных металлов. Лужковский В. Г.,** Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-т, 1957, 17, 75—84

68259. **Определение коэффициентов температуропроводности кристаллов виннокислого этилендиамина. Сильвестрова И. М.,** Кристаллография, 1957, 2, № 2, 304—307

68260. **Кристаллофосфоры, активированные примесями: получение и кривые термолюминесценции. Вжесинская** (Impurity-activated crystalline phosphors, their production and thermoluminescence curves. Wrzesińska A.), Acta phys. polon., 1956, 15, № 3, 151—162 (англ.; рез. русск.)

Разработан способ получения фосфоров с ярким и длительным послесвечением на основе CaS, SrS и BaS, активированных Bi, Cu, Tl, Mn, Zn и Pb. Исходными материалами служат неочищ. карбонаты Ca, Sr и Ba. Получены фосфоры: CaS-Bi (I) с фиолетовым свечением; CaS·BaS·SrS-Bi (II) с зеленым или голубым свечением в зависимости от соотношения сульфидов; BaS-Cu с оранжевым свечением и CaS-Tl с зеленым. Все фосфоры возбуждаются Hg-лампой, а I и II также и дневным светом. Кривые термовысвечивания в интервале 130—600° K получены при скорости нагревания 0,5 и 1 град/сек. Число пиков равно 2—3. Примесь $MgCO_3$ сильно влияет на глубину и конц-ию уровней захвата и, кроме того, создает пики при 255—270° K. Из кривых термовысвечивания методами Рэндалла и Уилкинса (Randall J., Wilkins M., Proc. Roy. Soc., 1946, A184, 347) и И. А. Парфиановича (РЖХим, 1955, 13508) вычислены глубины уровней захвата для всех пиков. Результаты, полученные обоими методами, совпадают в пределах точности опытов. А. Хейнман

68261. **Сцинтиллирующие щелочногалоидные кристаллы. Ван-Сайвер** (Alkali halide scintillators. Van Sciver Wesley), IRE Trans. Nuclear Sci., 1956, 3, № 4, 39—50 (англ.)

Спектры люминесценции NaJ и NaJ-Tl измерены в области 0,22—0,58 μ при т-рах от —190 до +125° и возбуждении γ-лучами Co^{60}, α-частицами Cm^{242} и УФ-лучами с λ вплоть до 0,21 μ. Чистый NaJ характеризуется полосой излучения при ~0,3 μ, интенсивность которой мала при 20°, возрастая в ~10 раз при —190°. УФ-лучи с λ > 0,225 μ не возбуждают полосу при 0,3 μ. NaJ-Tl (10^{-1} мол.% Tl) дает характеристич. полосу излучения при λ ~ 0,42 μ, интенсивность которой возрастает в ~ 2 раза при понижении т-ры до —190°. α-частицы и γ-лучи при 20° дают сходные спектры излучения. УФ-лучи с λ < 0,25 μ дают спектр, сходный с возбуждаемым α-частицами во всем интервале т-р. При возбуждении в 1-м максимуме собственного поглощения NaJ-Tl λ 0,29 μ полоса излучения ~0,42 μ максимальна. При возбуждении λ > 0,29 μ преобладает полоса излучения 0,325 μ. В NaJ-Tl (~ 10^{-4} мол.%) конц-ия Tl определена по интенсивности полосы поглощения (0,29 μ) и излучения (~0,42 μ). В этом фосфоре полоса ~0,3 μ в ~ 10 раз слабее, чем в чистом NaJ (при γ-возбуждении). Кроме того, наблюдается полоса 0,42 μ, свойства которой при возбуждении α-частицами, γ- и УФ-лучами λ 0,29 μ такие же, как у этой же полосы в NaJ-Tl (0,1 мол.%). Пики спектра возбуждения полосы 0,42 μ УФ-лучами λ 0,21—0,35 μ совпадают с пиками поглощения NaJ-Tl. Интенсивность полос 0,3 и 0,42 μ возрастает с уменьшением т-ры, достигая при —190° значения, близкого к интенсивности свечения в NaJ-Tl (0,1 мол. %). Предложена качеств. схема свечения. А. Хейнман

68262. **Измерение толщины тонких углеродных пленок. Эйгар** (The measurement of the thickness of thin carbon films. Agar A. W.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 1, 35—36 (англ.)

Найдено почти линейное соотношение между оптич. плотностью и толщиной напыленных углеродных пленок. Показано, что определение толщины пленки с помощью измерений плотности имеет ряд преимуществ перед интерферометрич., особенно для очень тонких пленок. Резюме автора

68263. **Экситоны малых радиусов в кристаллах закиси меди. Жилич А. Г.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 4, 31—49 (рез. англ.)

Произведен теоретич. расчет энергии образования экситона в основном состоянии в кристалле Cu_2O. В спектре поглощения экситона этому состоянию соответствует линия 6125,3A желтой серии с $n = 1$ (РЖХим, 1955, 51367). При отыскании стационарных состояний экситона поляризация кристалла не учитывается. На основании спектральных данных принято, что экситоны образуются при возбуждении одного из электронов 2*p*-оболочки иона O^{2-}. Вычисленная энергия (2,32 *эв*) совпадает с эксперим. (2,0234 *эв*). А. Х.

68264. **О двух сериях экситонного поглощения света в закиси меди. Павинский П. П., Жилич А. Г.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 4, 50—52 (рез. англ.)

Две известные водородоподобные серии линий поглощения в Cu_2O приписаны поглощению экситона Ванье-Мотта. Принята следующая модель экситона: возбуждается ион O^{2-}, образуя дырку и возбужденный электрон. Уже для возбужденного состояния экситона с квантовым числом $n = 2$ эффективный радиус экситона равен ~30A, т. е. в ~8 раз больше расстояния между ближайшими ионами O^{2-} (~3,7A). Как дырка, так и электрон размазаны по всей элементарной ячейке кристалла вследствие частичного перекрывания ионов. Так как ион Cu^+, лежащий между ионами O^{2-}, которые обмениваются дырками (электронами), является центром инверсии, то возможны два состояния размазанной дырки (электрона) — четное и нечетное, которым соответствуют экситоны двух сортов и, следовательно, две серии линий. Расчет показывает, что разность между энергиями дырки в четном и нечетном состояниях (0,245 *эв*) близка к разности между границами двух серий (0,131 *эв*), что подтверждает предложенную модель. Так как радиус основного состояния экситона равен ~2A (см. пред. реф.), т. е. меньше размеров элементарной ячейки, то дырка локализована только на одном ионе O^{2-}. Следовательно, линию λ 6125A с $n = 1$ не следует относить ни к одной из серий. А. Хейнман

68265. **Оптические и электрические свойства хлористого серебра. Алайн** (Optical and electrical properties of silver chloride. Aline P. G.), Phys. Rev., 1957, 105, № 2, 406—412 (англ.)

68266. Окисление сульфида свинца при низких температурах. 1. Химическое и рентгенографическое исследование. 2. Влияние кислорода на проводимость тонких слоев PbS. Рейтер, Штейн (Die Oxydation von Bleisulfid bei niederen Temperaturen. 1. Chemische und röntgenographische Untersuchungen. 2. Der Einfluß von Sauerstoff auf die Leitfähigkeit dünner PbS-Schichten. Reuter Bertold, Stein Rudolf), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 3, 440—449, 450—454 (нем.)

1. Проведено хим. и рентгенографич. изучение окисления PbS (I) кислородом при низких т-рах. Исследованы в основном препараты I, полученные осаждением из уксуснокислого р-ра при действии H_2S. Показано, что в отсутствие следов влаги при комнатной т-ре р-ция протекает только в поверхностном слое по ур-нию $2PbS + O_2 \rightarrow 2PbO + 2S$; при повышении т-ры до 200° окисление происходит с заметной скоростью с образованием $PbSO_4$ (II). В присутствии влаги при комнатной т-ре происходит образование основного тиосульфата $PbO \cdot PbS_2O_3 \cdot xH_2O$, который при 100° разлагается с образованием I и II, причем I подвергается дальнейшему окислению до II. При повышении т-ры до 400° в тонких слоях I начинается образование $PbO \cdot PbSO_4$. Более устойчивы к окислению препараты I, полученные при взаимодействии тиомочевины со щел. р-ром плюмбита. Обсуждаются причины различной реакционной способности I в зависимости от условий приготовления.

2. Исследовано влияние O_2 воздуха на проводимость σ пленок PbS различного стехиометрич. состава, полученных испарением PbS в вакууме. σ пленок, содержащих избыток S, практически не изменяется при доступе воздуха и сохраняет значение $\sim 10^{-1}—10^{-2}$ $ом^{-1}см^{-1}$. При большом избытке Pb в пленке σ ее быстро падает от 10^{-2} $ом^{-1}см^{-1}$ в вакууме до 10^{-4} $ом^{-1}см^{-1}$ на воздухе и в дальнейшем колеблется незначительно. σ пленок, содержащих небольшой избыток Pb, после резкого падения при доступе воздуха до 10^{-4} $ом^{-1}см^{-1}$ возрастает в течение нескольких минут снова до 10^{-2} $ом^{-1}см^{-1}$. В дальнейшем σ пленок этого типа, волнообразно изменяясь во времени, постепенно уменьшается и через 5 месяцев доходит до 10^{-4} $ом^{-1}см^{-1}$. Изменение σ во времени объясняется авторами на основе предложенной ими ранее схемы окисления PbS.

Л. Березкина

68267. Фотопроводимость селенидов свинца. Экспериментальные данные. Хамфри, Скэнлон (Photoconductivity in lead selenide. Experimental. Humphrey James N., Scanlon Wayne W.), Phys. Rev., 1957, 105, № 2, 469—476 (англ.)

68268. Электростатические свойства поверхности молибденита. Накада （モリブデナイト表面の靜電的性質．中田一郎），小林理學研究所報告, Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу. Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res., 1956, 6, № 2-3, 180—192 (японск.; рез. англ.)

68269. Электрические свойства германия, содержащего примесь никеля, при низких температурах. Канаи, Нии (Electrical properties of nickel doped germanium at low temperatures. Kanai Yasuo, Nii Riro), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 2, 125—133 (англ.)

68270. Полупроводники. Хатояма （半導體件．鳩山道夫），科學, Кагаку, 1957, 27, № 4, 163—166 (японск.)

Обзор. А. Ш.

68271. Электрические свойства InSb типа *p*. Фукурои, Ямаути （P型 In Sb の電氣的性質．袋井忠夫，山内睦子），物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1957, № 104, 91—96 (японск.)

68272. Материалы 8-й Всесоюзной конференции по полупроводникам. (Ленинград, 15—21 ноября 1955 г.), Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 2, 161—224

68273. Магнитные исследования адиабатически размагниченных хромово-метиламиновых квасцов. Бён, Стенланд, Де-Клерк, Гортер (Magnetic researches on adiabatically demagnetized chromium methylamine alum. Beun J. A., Steenland M. J., Klerk D. de, Gorter C. J.), Physica, 1955, 21, № 10, 767—782 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 28923.

68274. Спектр парамагнитного резонанса хромо-аммониевых квасцов. Дейвис, Страндберг (Paramagnetic resonance spectrum of ammonium chromium alum. Davis C. F., Jr, Strandberg M. W. P.), Phys. Rev., 1957, 105, № 2, 447—455 (англ.)

Произведен расчет спектра электронного магнитного резонанса в Cr-NH_4-квасцах. Спектр наблюдался в поле с однородностью не ниже 0,1 *гс* в объеме образца при различной ориентации кристалла в поле. Получено совпадение частот рассчитанных линий с частотами линий, наблюдавшихся экспериментально, с точностью до 0,2% (сильные линии) и до 1% (слабые линии). Н. П.

68275. Эффекты быстрого прохождения в электронном спиновом резонансе. Портис (Rapid passage effects in electron spin resonance. Portis A. M.), Phys. Rev., 1955, 100, № 4, 1219—1221 (англ.)

Опыты на *F*-центрах в LiF и KCl показали, что сигнал резонанса отстает от модулирующего поля (в LiF на $\sim 90°$). При этом форма дисперсионной кривой изменяется и последняя становится похожей на кривую поглощения. Эти явления автор объясняет эффектами «быстрого прохождения» (в терминах теории Блоха), так как поле проходит резонансную кривую за $\sim 10^{-5}$ сек., а время релаксации T_1 (определялось из опытов по насыщению) $> 10^{-4}$ сек. В этих же условиях $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ дала обычные резонансные кривые.

Л. Шекун

68276. Процессы спиновой релаксации в двухпротонной системе. Бломберген (Spin relaxation processes in a two-proton system. Bloembergen N.), Phys. Rev., 1956, 104, № 6, 1542—1547 (англ.)

Общая теория ядерной спиновой релаксации, основанная на ур-нии переноса Больцмана для матрицы плотности, применена к очень простой системе из двух спинов $I = 1/2$. Протонная пара, подвергаясь заторможенному вращению вокруг одной оси, показывает разрешимый дублет. Исследованы процессы релаксации в этом дублете. Выведены ф-лы для продольного и поперечного времен релаксации. Даны общие выражения для эффектов Оверхаузера и насыщения при двух приложенных радиочастотных полях, которые могут быть также применены к магнитному иону или ядру с $I = 1$ и расщеплению кристаллич. поля. Из резюме автора

68277. Ядерные квадрупольные уровни в монокристаллах. Паркер (Nuclear quadrupole levels in single crystals. Parker Paul M.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 5, 1096—1102 (англ.)

Численные методы применены для изучения энергетич. уровней ядра, имеющего квадрупольный момент, не равный нулю, и спин $I = 1$ или $3/2$, находящегося под влиянием постоянного однородного магнитного поля и электрич. кристаллич. поля аксиальной симметрии. Эти методы применимы при таких условиях эксперимента, что теория возмущений не может быть применена для анализа результатов. Резюме автора

68278. О происхождении ферромагнетизма переходных металлов. Фридель (Sur l'origine du ferromagnétisme dans les métaux de transition. Friedel J.), J. phys. et radium, 1955, 16, № 11, 829—838 (франц.)

См. РЖФиз, 1956, 31905.

68279. Симметрия, антисимметрия и псевдосимметрия индукционных поверхностей. Мокиевский В. А., Шафрановский И. И., Кристаллография, 1957, 2, № 1, 23—28

Исследованы индукционные поверхности для различно ориентированных сростков кристаллов алюмокалиевых квасцов. Изучены симметрия и антисимметрия этих поверхностей. Отмечены случаи псевдосимметрии с псевдоосями шестого и восьмого порядков. Поставлен вопрос о симметрии, антисимметрии и псевдосимметрии индукционных граней вообще. Отмечено значение понятия об антисимметрии для индукционных поверхностей на кристаллах. Резюме автора

68280. К вопросу о влиянии механического перемешивания и ультразвуковых колебаний на процесс захвата примесей монокристаллами. Акуленок Е. М., Багдасаров Х. С., Хаимов-Мальков В. Я., Кристаллография, 1957, 2, № 1, 197—198

Исследовано влияние перемешивания на процесс захвата мол. примесей (краситель метиленовый голубой) гранями монокристалла (грани куба алюмокалиевых квасцов). Перемешивание осуществлялось мешалкой и ультразвуком (частота 2 *гц*, время 8 час., интенсивность 0,1 *вт/см*$^{-2}$). Найдено, что с увеличением интенсивности перемешивания р-ра кол-во примесей, захваченных монокристаллом, уменьшается. В. Глазков

68281. Влияние адсорбции на рост кристаллов. Близнаков, Киркова (Der Einfluß der Adsorption auf das Kristallwachstum. Blisnakov G., Kirkova E.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **206**, № 3-4, 271—280 (нем.)

Проведено колич. исследование линейных скоростей роста (V) граней {100} и {111} кристаллов $NaClO_3$ и $Pb(NO_3)_2$, выращенных соответственно в присутствии примеси Na_2SO_4 (I) и метиленового голубого (II). Опыты проведены в аппарате оригинальной конструкции, с использованием принципа циркулирующих р-ров, описанного ранее (Buckley H. E., Crystal growth, 1951, (London)), значения V измерены под микроскопом при помощи винтового окулярмикрометра одновременно для граней обеих форм. Для расчета применена ф-ла $V = V_0 - (V_0 - V_\infty)(C_a / B + C_a)$, где V_0 и V_∞ — линейные скорости роста из чистого р-ра и из р-ра с максим. адсорбцией, C_a — конц-ия примеси в исходном р-ре. Для $NaClO_3$ найдено, что малые (до 0,01%) конц-ии I незначительно влияют на V(100) и очень сильно понижают V(111), которая в чистых р-рах больше V(100) в $\sim$4 раза. При увеличении конц-ии V(100) остается постоянной, а V(111) продолжает уменьшаться, становясь меньше V(100) при $C_a > 0{,}5\%$. Для $Pb(NO_3)_2$ обнаружено ускоряющее влияние примеси II при малых содержаниях его в р-рах, причем V(100) возрастает незначительно, достигая максим. значения уже при $1 \cdot 10^{-3}\%$, тогда как V(111) очень сильно возрастает, давая четкий максимум при $5 \cdot 10^{-3}\%$. При более высоких конц-иях примеси для граней обеих форм наблюдается постепенное понижение V. Автор считает, что ускоряющее действие примесей на V граней может происходить за счет более легкого образования в их присутствии зародышей новых слоев роста. Е. Славнова

68282. Спайность у хрома высокой чистоты. Мак-Нил, Лим (Cleavage in chromium of high purity. McNeil J. F., Limb H. R.), Nature, 1957, **179**, № 4559, 581 (англ.)

68283. Образование кристаллов под микроскопом. Трапп (Kristallbildung unter dem Mikroskop. Trapp Friedrich), Orion, 1957, **12**, № 2, 133—136 (нем.)

Популярная статья. Э. Г.

68284. К феноменологической теории скольжения в кристаллах каменной соли. Бобриков В. П., Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-т, 1957, **17**, 54—74

68285. Наблюдение слоисто-спирального роста кристаллов из растворов. Козловский М. И., Кристаллография, 1957, **2**, № 1, 153—157

Описываются результаты наблюдений слоисто-спирального роста кристаллов нафталина из р-ра в керосине. Резюме автора

68286 Д. О волновых функциях экситонов малых радиусов в кристалле закиси меди. Жилич А. Г. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., ЛГУ, Л., 1957

См. также: Рентгеногр. исслед. 68569, 68632, 68633, 69029, 69045. Магнитный резонанс 68202, 68204, 68208. Фазовые превращения, полиморфизм 68361. Термодинамика 68337, 68342. Магнитные св-ва 68340. Спектры и др. оптич. св-ва 68165—68167, 68174, 68190. Др. вопр.: конференция по молекулярной оптике и структурной физич. химии 68221.

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

68287. Exp-6-потенциал для различных молекул. Сривастава (Intermolekular potential for unlike interaction on exp-six model. Srivastava K. P.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 579—581 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1954, 28537) по температурной зависимости термодиффузии определены параметры exp-6-потенциала (РЖХим, 1956, 15473) в смесях: Ar-He 13,20; 33,59; 3,484; Ar-Xe 13,58; 168,8; 4,152; Ne-Xe 14,15; 93,74; 3,758 (всюду α — первое число, ε/k в градусах — второе, r_m в Å — третье). При этих значениях параметров exp-6-потенциал лучше согласуется с измерениями, чем потенциал Леннард-Джонса. А. Алмазов

68288. Потенциал взаимодействия между большими молекулами. Исихара, Кояма (Intermolecular potential between large molecules. Isihara Akira, Koyama Ryuzo), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 1, 32—39 (англ.)

Вычисляется потенциал взаимодействия между большими сферич. симметричными молекулами. Для взаимодействия между элементарными объемами (атомами) молекулы принимается потенциал Леннард-Джонса типа $\varphi(s) = \varphi_0[(s_0/s)^{12} - 2(s_0/s)^6]$, где s — расстояние между взаимодействующими атомами, s_0 — положение минимума потенциала. Результирующее выражение для потенциала получено для двух распределений атомов в молекуле: однородного, когда функция распределения атомов в молекуле g не зависит от их расстояния r от центра тяжести молекулы, и параболического, когда g — квадратичная функция r. При расстояниях между молекулами, малых по сравнению с самими молекулами, разложение для потенциала отталкивания начинается с r^{-7} для однородного и с r^{-5} для параболич. распределения. В случае однородного распределения глубина потенциальной кривой пропорциональна радиусу молекулы и квадрату плотности атомов в ней. При больших по сравнению с s_0 радиусах молекулы положение минимума почти не зависит от диаметра и равно $\sim {}^1/_2\, s_0$. Потенциал однородного распределения используется для расчета зависимости 2-го вириального коэф. A_2 высокополимерных р-ров от т-ры и мол. веса. Для слабых р-ров с отрицательной теплотой растворения A_2 возрастает с т-рой в соответствии с опытом. Получено правильное по порядку величины соотношение между длиной полимерной цепи и радиусом сферы, в которой она расположена. Согласуется с экспериментом также ход A_2 вблизи точки Флори (РЖХим, 1954, 17908). В отличие от предыдущих теорий положение точки Флори оказывается, вообще говоря, зависящим от мол. веса и степени полимеризации. Л. Вайнштейн

68289. Точный расчет сил дальнодействия во втором порядке. Далгарно, Линн (An exact calculation of second order long range forces. Dalgarno A., Lynn N.), Proc. Phys. Soc., 1957, **A70**, № 3, 223—225 (англ.)

Вычислена энергия взаимодействия точечного заряда с водородоподобным ионом во втором порядке теории возмущений. Авторы используют предложенный ранее метод (РЖХим, 1956, 38635, 49809). Результаты сопоставляются с приближением, полученным при пренебрежении экспоненциально затухающими членами и при разложении потенциала в ряд по степеням R^{-1}. Роль 1-го пренебрежения оказывается более существенной. Сравниваются также энергии $2s\sigma$- и $2p\sigma$-состояний иона HeH^{2+} при разных расстояниях и различных методах вычислений. Л. Вайнштейн

68290. Уравнение состояния реальных газов. Хансен (En tilstandsligning for reale gasser. Hansen William W.), Fys. tidsskr., 1956, **54**, № 2-3, 72—77 (датск.)

Предлагается ур-ние, основанное на модификации представления о мол. группах. В изменении уд. термодинамич. потенциала, связанном с образованием групп, учитывается добавочный член, имеющий смысл поверхностного натяжения. Согласие с опытными данными (при использовании потенциала типа 12-6 Леннард-Джонса) в случаях Ar и N_2 удовлетворительное. Л. Г.

68291. Квазистационарные процессы. III. Изменение состояния газа путем медленного изменения граничных условий. Фудзита (Quasi-stationary process. III. Changes of state of gas by the slow changes of its boundary conditions. Fujita Shigeichi), Kumamoto J. Sci. A, 1956, 2, № 3, 277—288 (англ.)

Часть II см. РЖФиз, 1956, 34326.

68292. К теории конденсации. Икэда (On the theory of condensation. Ikeda Kazuyosi), Progr. Theoret. Phys., 1956, **16**, № 4, 341—388 (англ.)

Обсуждена теория неидеальных газов и явления конденсации с аналитич. (теоретико-функциональной) точки зрения. Использованы теории Мейера — Борна — Кана — Уленбека (Mayer J. E., Mayer M. G. Statistical mechanics. J. Willey and Sons, 1940), разложение конфигурационного интеграла $\Omega_N = (1/N!) \int\int_V \dots \int \exp(-U_N/kT) \times \times d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N$, где U_N — полная потенциальная энергия системы N одинаковых частиц, занимающих объем V при т-ре T. В отличие от указанной теории учитывается зависимость введенных Мейером групповых интегралов, входящих в разложение Ω_N, от объема V. Термодинамич. систему, для которой строго учитывается объемная зависимость групповых интегралов, автор называет реальной системой (величины, относящиеся к ней, сопровождаются индексом +), а систему, к которой приложимо рассмотрение Мейера,— идеальной системой (соответствующий индекс (0)). Термодинамич. свойства системы характеризуются предельной функцией $\omega(v, T) = \lim_{N\to\infty} (1/N) \ln \Omega_N (Nv, T)$, где предельный переход $N \to \infty$ и $V \to \infty$ совершается при фиксированном мол. объеме $v = V/N$. В частности, точки нерегулярности $\omega(v, T)$ как функции v определяют точки фазового перехода системы. Установлены условия, при которых $\omega^+(v, T) = \omega^{(0)}(v, T)$ (1). Дано аналитич. (но не колич.) исследование фазовых переходов 1-го рода в реальных системах. Произведена классификация возможных типов аналитич. поведения функций, описывающих конденсирующиеся системы, и приведены типы графиков изотерм, математич. реализация которых допустима. Рассмотрено явление конденсации реальной системы и выяснена связь точки конденсации с точками сингулярности $\omega^{(0)}(v, T)$ и $\omega^+(v, T)$. Функция $\omega^{(0)}$ регулярна для всех $v > v_s$ и имеет особенности в точке v_s, которая соответствует точке конденсации (0)-системы. Если равенство (1) справедливо для всех $v > v_s$, то функция ω^+ также регулярна для $v > v_s$ и имеет особенности при $v = v_s$. В этом случае точка конденсации реальной системы v (конд.) $= v_s$ и, следовательно, учет объемной зависимости групповых интегралов не изменяет выводов теории Мейера. Если же (1) справедливо для $v > v_{\text{конд}} > v_s$, то ω^+ регулярна для $v > v_{\text{конд}}$ и имеет особенность при $v = v_{\text{конд}}$, которая определяет точку конденсации реальной системы. В этом случае теория Мейера не справедлива. А. К.

68293. О функции радиального распределения жидкостей. II. Хироикэ (流體の二體分布函數について.II. 廣池和夫）, 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 94, 127—137 (японск.; рез. англ.)

Показано, что функция радиального распределения жидкостей может быть выведена из выражения для свободной энергии в форме функциональной производной с учетом парных взаимодействий. В качестве примеров рассмотрены: простая цепочечная модель классич. жидкости, вторичное квантование и ансамбль бесспиновых бозонов, рассмотренный Боголюбовым и Зубаревым (РЖХим, 1957, 22200). Часть I см. РЖХим, 1957, 22200. Е. Бабенков

68294. Задачи движения неньютоновской вязкой жидкости. Общее рассмотрение. Бхатнагар, Лакшмана-Рао (Problems on the motion of non-Newtonian viscous liquids. General considerations. Bhatnagar P. L., Lakshmana Rao S. K.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, **A45**, № 3, 161—171 (англ.)

Рассматривается задача о движении неньютоновской жидкости, тензор напряжений t^i_j которой связан с тензором скорости деформации d^i_j соотношением $t^i_j = F_0\delta^i_j + F_1 d^i_j + F_2 d^i_\alpha d^\alpha_j$. Для общего трехмерного случая получены ур-ния движения и ур-ния диссипации энергии. Рассмотрен частный случай плоского движения. В. Анзигитов

68295. Некоторые зависимости для вязкости и теплопроводности жидких и газообразных тел. Новиков И. И., Атомн. энергия, 1957, 2, № 5, 468—469

Предлагается для т-р вблизи критической следующее соотношение между коэф. вязкости μ' жидкой фазы, находящейся в равновесии с насыщ. паром, коэф. вязкости насыщ. пара или паровой фазы μ'' и константой μ, численно равной значению коэф. вязкости в крит. точке: $1/\mu' + 1/\mu'' = 2/\mu + a(t_{(\text{кр.})} - t)$. На примере CO_2, когда $1/\mu = 6330$ и $a = 13$ (если μ вычислять в пуазах) показана справедливость этого соотношения от $t \approx -15$ до 30°. Аналогичное соотношение имеет место для соответствующих коэф. теплопроводности: $1/\lambda' + 1/\lambda'' = 2/\lambda + b(t_{(\text{кр.})} - t)$. В. Анзигитов

68296. Явления переноса в плотной жидкости, состоящей из твердых шариков. Лонге-Хиггинс, Попл (Transport properties of a dense fluid of hard spheres. Longuet-Higgins H. C., Pople J. A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 884—889 (англ.)

Используя 2 предположения, что парная функция распределения взаимного положения не зависит от скорости деформации или градиента т-ры и что локальное распределение скоростей является максвелловским, авторы получают выражения для коэф. сдвиговой вязкости η, объемной вязкости $\varkappa$ и теплопроводности λ для жидкостей из «твердых шариков» при высоких плотностях. Из предположения об экспоненциальном спаде функции автокорреляции для скорости данной частицы получено также выражение для коэф. самодиффузии D при любой плотности. Эти выражения имеют

вид: $\eta = (4a/5)(mkT/\pi)^{1/2}(P/kT-N/V)$; $\lambda = 2ak(kT/\pi m)^{1/2}(P/kT-N/V)$; $\varkappa = (4a/3)(mkT/\pi)^{1/2}(P/kT-N/V)$; $D = (a/2)(\pi kT/m)^{1/2}(PV/RT-1)^{-1}$, где m и a — масса и радиус шариков. Резюме авторов

68297. **Уравнение переноса в квантовой статистике для бесспиновых молекул. Саэнс** (Transport equation in quantum statistics for spinless molecules. Sáenz A. W.), Phys. Rev., 1957, 105, № 2, 546—558 (англ.)

Выводится ур-ние переноса для разреженных невырожденных газов бесспиновых молекул. При выводе используются свойства вигнеровских функций распределения, кирквудовская процедура временного усреднения и общие физ. допущения (парные столкновения, молекулярный хаос, малое отклонение от равновесных состояний и т. п.). Полученное ур-ние сравнивается с результатами других авторов. Ю. С.

68298. **Молекулярные постоянные и физические свойства жидкостей. IV. Критические температуры. Луцкий А. Е.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 2, 377—386 (рез. англ.)

Разница в значениях T (кр.) жидкостей определяется главным образом различием лишь в форме (Φ), поляризуемости (α) и дипольном моменте (μ) составляющих их микрочастиц. Суммарный эффект последних двух свойств для нормальных жидкостей может быть выражен простой зависимостью $(T\,(\text{кр.}))_{\Phi} = \alpha^{0,5}(A + B\mu)$ (A и B — постоянные). Эта зависимость позволяет объяснить характер изменения T (кр.) в различных рядах соединений (гомологических, изологов, замещенных и др.) и характер влияния ассоциации молекул на T (кр.). вскрыть причины отсутствия постоянства отношения T (кр.)/T (кип.), невозможности построения широко применимой аддитивной схемы расчета T (кр.) и др. Данные для T (кр.) показывают, что суммарный эффект дисперсионных сил зависит от формы и при удлинении углеводородной цепи в гомологич. рядах и от полярности функциональных групп молекул. А. Луцкий

68299. **О структурной части сжимаемости жидкостей. Венкатасубраманьян** (On the structural part of the compressibility of liquids. Venkatasubramanian V. S.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 965 (англ.)

Изотермическая сжимаемость $\beta_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$ жидкости рассматривается как сумма геометрической $\beta_T^g = -(1/V)\cdot(\partial^2 H/\partial P^2)_T$ и структурной $\beta_T^S = (T/V)\cdot(\partial^2 S/\partial P^2)$ сжимаемостей. Вклады β_T^g и β_T^S в $\beta_T\cdot 10$, определенные по адиабатич. сжимаемости и коэф. объемного расширения, соответственно равны (*дин/см*^{2}): для CCl_4 — 125; 222; C_6H_6—125,0; 219,8; CS_2 — 98,0; 184,5; H_2O 80,5; —33,7. А. Сенкевич

68300. **Развитие удобного и точного метода определения вязкости как функции температуры. Корнелиссен, Ватерман** (Développement d'une méthode pratique et précise pour la détermination de la viscosité en fonction de la température. Cornelissen J., Waterman H. I.), Génie chim., 1956, 75, № 5, suppl. 116—121 (франц., рез. англ., исп.)

Указаны недостатки обычно применяемого метода уравнения температурного поведения кинематич. вязкости ν разных жидкостей (Dean E. W., Davis G. H. B., Chem. Met. Eng., 1929, 36, 618): значения ν_a/ν_b сильно зависят от выбранной базы т-р T_a и T_b, так что при переходе к другой базе последовательность жидкостей расположенных, напр., в порядке возрастания (ν_a/ν_b), может резко измениться; кроме того, пересчет к другой базе затруднителен. В качестве указателя температурных свойств вязкости данной жидкости предлагается величина $\ln(\nu_a/\nu_b)$, более отвечающая истинному температурному ходу ν: $\ln\nu = A\cdot T^{-x} + B$, где A, B, x — константы. При этом производится классификация жидкостей по группам в зависимости от значения показателя x (который может изменяться от 1 до 5), так что каждая жидкость должна характеризоваться как значением $\ln(\nu_a/\nu_b)$, так и значением x. При переходе к другой базе значение индекса $\ln(\nu_a/\nu_b)$ меняется, но пересчет легко выполним: $\ln(\nu_{a'}/\nu_{b'}) = \ln(\nu_a/\nu_b)\times(T_{a'}^{-x} - T_{b'}^{-x})/(T_a^{-x} - T_b^{-x})$. В. Урбах

68301. **Проникновение газов сквозь твердые материалы. Нортон** (Permeation of gases through solids. Norton Francis J.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 1, 34—39 (англ.)

Рассмотрено проникновение газов сквозь различные материалы, используемые в качестве стенок вакуумных систем (стекло, металл, органич. полимеры). Этот процесс можно разбить на ряд этапов: адсорбция молекул газа на наружной поверхности материала, их возможная диссоциация, растворение в материале стенки, диффузия сквозь стенку, десорбция с внутренней поверхности. Проникновение сквозь стекло велико для газов с не очень большими мол. радиусами (H_2, D_2, He, Ne) и чрезвычайно мало для газов с большими размерами атомов. Зависимость скорости проникновения от т-ры определяется коэф. $K = A\exp(-Q/RT)$, где A и Q зависят от природы газа и состава стекла. Инертные газы не способны проникать сквозь металлы. Скорость проникновения остальных газов пропорциональна $\sqrt{p}$ (p — давление), что указывает на диффузию сквозь стенку в диссоциированном состоянии. Сквозь полимеры способны проникать все газы, причем без диссоциации. В. Б.

68302. **Селективное отражение резонансных линий в парах кадмия. Шпитцер** (Réflexion sélective des radiations de résonance sur la vapeur de cadmium. Spitzer Marthe), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 15, 2036—2038 (франц.)

Для резонансных линий кадмия 2288 и 3261 А измерялась отражательная способность на поверхности стеклообразного кремнезема в присутствии насыщ. паров кадмия как функция давления паров кадмия. Давление паров варьировалось изменением их т-ры. Измерения производились в интервале давл. 37—2350 *мм* рт. ст., что соответствует изменениям т-ры от 550 до 887°. Для обеих линий наблюдалось селективное отражение при одном и том же давлении, но интенсивность явления гораздо больше для линии 2288, чем для линии 3261 А. В. Колесова

68303. **Фтористый водород. I. Теплоемкость, давление паров и плотность при температуре до 300° и давлении до 300 *атм.* Франк, Шпальтхофф** (Fluorwasserstoff. I. Spezifiscne Wärme, Dampfdruck und Dichte bis zu 300° C und 300 at. Franck E. U., Spalthoff W.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 3, 348—357 (нем.)

Калориметрическим методом измерена C_v HF в перегретых парах и на кривой насыщения. $C_v(T, \varrho)$ и $P(T, \varrho)$ табулированы. Максимум C_v достигается при крит. плотности $\varrho_{(\text{крит.})}$ По правилу прямолинейного диаметра $T_{(\text{крит.})} = 188 \pm 3°$, $\varrho_{(\text{крит.})} = 0{,}29 \pm 0{,}03$ *г/см*^{3} и $P_{(\text{крит.})} = 66{,}2 \pm 3{,}5$ *кГ/см*^{2}. Энтальпия испарения максимальна при 130°. А. Сенкевич

68304. **Теплопроводность азота между 75 и 700° и при давлениях до 1000—1600 *атм.* Жоаннен** (Conductibilité thermique de l'azote entre 75 et 700° C et jusqu'à 1000 à 1600 atm. Johannin Pierre), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 22, 2700—2703 (франц.)

Методом коаксиальных цилиндров теплопроводность азота измерена в указанных выше интервалах. Резуль-

таты, представленные графиками, согласуются с одними измерениями (Столяров и др., Ж. эксперим. и теор. физики, 1950, **24**, 167—176) и несколько ниже других (РЖХим, 1955, 197). В. Анзигитов

68305. **Вязкость и поверхностное натяжение перхлорилфторида. Симкин, Джарри** (The viscosity and surface tension of perchloryl fluoride. Simkin Joseph, Jarry Roger L.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 4, 503—504 (англ.)

Вязкость ClO_3F измерена на описанном ранее вискозиметре (Elverum G. W., Jr, Doescher R. N., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1834), представлена эмпирич. ф-лой $\lg\eta$ (*спуаз*) $= 299/T - 1{,}755$ и табулированы (5 значений) в интервале т-р от —77 до 54°. Измеренная при 29,9 и 53,8° плотность равна 1,390 и 1,276 *г/см*³. Поверхностное натяжение при —75,2, —65,8 и —55,6° (по поднятию уровня в капилляре) соответственно равно 24,1, 22,3 и 21,3 *дн/см*. А. Сенкевич

68306. **О графическом методе определения коэффициента вязкости ньютоновских жидкостей на вискозиметре с колеблющимся цилиндром. III. Али Абдель Керим Ибрагим** (A graphical method for determining the coefficient of viscosity of newtonian liquids using an oscillating cylinder viscometer. III. Ali Abdel Kerim Ibrahim), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 4, 440 (англ.)

Показано, что для вискозиметра с цилиндрами (часть II, РЖХим, 1957, 47283) при достаточно больших $I\omega$, где I — момент инерции внутреннего цилиндра, ω — угловая частота, вязкость исследуемой жидкости пропорциональна ω и выражению $[\psi\cos\varphi/(1-\cos\varphi)]^{0,5}$ (Θ_0 и φ_0 — амплитуды соответственно внутреннего и внешнего цилиндров, $\psi = \Theta_0/\varphi_0$, φ — фазовый угол внутреннего цилиндра относительно внешнего). Коэф. пропорциональности выражается через параметры прибора. Расчет по этому способу для жидкости, табличная вязкость которой равна 91,6 *пуаз*, дал значение 81 *пуаз*. В. Анзигитов

68307. **Исследование теплопроводности переохлажденных жидкостей. Филиппов Л. П., Текучева И. А.**, Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 1, 57—62

Относительным методом цилиндрич. слоя (Филиппов Л. П. Установка для измерения теплопроводности жидкостей. Приборы и стенды, № П56—417) и вариантом относительного метода нагретой нити исследованы теплопроводности переохлажденных *м*-крезола и ацетофенона. Вблизи т-ры кристаллизации в обоих случаях установлен максимум теплопроводности. Результат истолковывается в рамках концепции С. С. Уразовского и др. (Ж. физ. химии, 1949, **23**, 1421; Докл. АН СССР, 1949, **67**, 313; 1950, **70**, 859). В. Анзигитов

68308. **Теплопроводность этилацетата в жидком и парообразном состоянии. Амирасланов А. М.**, Мэрузэлэр. АзэрбССР элмлэр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, **13**, № 4, 369—374 (рез. азерб.)

Измерения проведены методом нагретой проволоки по линии насыщения в обеих фазах. Теплопроводность жидкого этилацетата падает с т-рой, а пара растет, плавно смыкаясь в крит. точке. Результаты представлены графически. Расхождение наблюдений с расчетами по ф-ле А. С. Предводителева $K = K_0 + B\varrho^{4/3}$, где K_0 рассчитано по кинетич. теории, ϱ — плотность и B — постоянная, не превышает в среднем 1,5%. А. Сенкевич

68309. **Электропроводность олова и висмута в расплавленном состоянии. Горяга Г. И.**, Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 1, 79—83

С целью уточнения опубликованных ранее данных (Matujama I., Sci. Repts Tôhoku Imp. Univ., 1927, **16**, № 1, 447) и подтверждения структурных превращений у Sn и Bi в расплавленном состоянии по скачкообразному изменению температурного коэф. электропроводности (ε) измерена ε расплавленного Sn и Bi (содержащего ~2% свинца) до 1000°. Установлено, что для расплавленного Sn при ~ 520° наблюдается четкий перегиб политермы ε. Для Bi изменение наклона политермы ε происходит при ~ 540° и менее четко выражено. При переходе в область переохлажд. состояния (переохлаждение до 20°) для обоих металлов не наблюдается изменения температурного коэфф. ε, что, по мнению автора, свидетельствует об отсутствии структурных изменений в жидкости. Поскольку структурные превращения в атомных жидкостях, происходящие при повышении т-ры, в ряде случаев сводятся к переходу к более плотной упаковке атомов, то наблюдаемые изменения температурного коэф. ε (и плотности, по литературным данным) для жидких Sn и Bi автор связывает с изменением ближнего порядка. Б. Марков

68310. **Изучение рэлеевского рассеяния света переохлажденным бензофеноном. Торель, Лоне** (Étude de la diffusion Rayleigh par la benzophénone surfondue. Taurel Lucienne, Launay Bernadette), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 10, 1354—1355 (франц.)

Изучалось рассеяние света жидким бензофеноном, полученным плавлением различных кристаллич. модификаций этого в-ва. Исходная жидкость предварительно тщательно очищалась многократной перегонкой, вследствие чего могла быть легко переохлаждена. Использовалась поляризованная радиация λ 5780, 5460 и 4358 Å. Жидкостью сравнения служил бензол при 14°. Установлено, что интенсивность рассеяния света I пропорциональна λ^{-4} только в том случае, если жидкость получена достаточно медленным нагреванием любой из кристаллич. модификаций бензофенона, причем I постоянна во всем интервале 14—53°. Однако от закона рассеяния $I \approx \lambda^{-4}$ возможны отступления в следующих случаях: 1) если жидкость, полученная плавлением модификации β (т-ра плавления 28°), имеет т-ру на несколько градусов выше т-ры плавления или в интервале 28—48°, то в ней образуются крупные ассоциации, названные B, показатель преломления n которых отличается от n бензофенона; 2) если жидкость, полученная плавлением модификации α (т-ра плавления 48°), содержится при т-ре, близкой к т-ре плавления кристалла, то в ней также образуются ассоциации, но другого типа, названного A. В. Колесова

68311. **Некоторые свойства жидкой серы и наличие длинных цепных молекул. Схенк** (Some properties of liquid sulfur and the occurrence of long chain molecules. Schenk J.), Physica, 1957, **23**, № 4, 325—337 (англ.)

Некоторые свойства жидкой S, особенно вязкость, обнаруживают резкое изменение при 160°, что можно объяснить превращением кольцеобразных молекул S_8 в очень длинные молекулы S_n. С этой точки зрения обсуждаются результаты собственных экспериментов автора и литературные данные. Они по большей части подтверждают гипотезу образования цепей и фактически ни в одном случае не противоречат ей. Некоторые явления, напр. образование цепочек S из парообразной фазы, по-видимому, указывают на существование нестабильных небольших молекул особого вида, легко превращающихся в цепочки S. Сама по себе S, состоящая из цепочек, является довольно стабильной; при комнатной т-ре требуется много дней или даже лет для ее полного превращения в ромбич. S. Резюме автора

68312. Гидродинамические свойства чистого He^4 и смесей He^3-He^4 при температурах ниже λ-точки. Вансинк, Таконис (The flow properties of pure ^4He and of ^3He-^4He mixtures at temperatures below the lambda-point. Wansink D. H. N., Taconis K. W.), Physica, 1957, **23**, № 4, 273—305 (англ.)

Исследовалось течение жидкого He и ряда р-ров He^3 в He^4 под действием гидростатич. давления и термомеханич. эффекта через щели. Приборы позволили проводить исследования при больших перепадах давления на щели (до 7000 и до 2500 *см* He соответственно). На основе ур-ний гидродинамики He II типа ур-ний, введенных Гортером и Меллинком (Gorter C. J., Mellink J. H., Physica, 1948—1949, **14**, 285), получены данные о вязкости η и об относительной доле x нормальной компоненты He II и смесей He^3-He (до конц-ии c=6—8% He^3) при т-рах выше 1,2° K и о смещении λ-точки с ростом c. Установлено, что η/η_0 (η_0— вязкость He^4) с ростом c сначала уменьшается, а затем снова возрастает до значений, больших единицы. При 1,2° K снижение происходит почти в 5 раз (минимум лежит при $c \sim 4\%$). Проводится аналогия этого явления с влиянием сжатия He II на η. Найденные величины $x - x_{He^4}$ обнаруживают быстрый рост вблизи λ-точки. Приведены доказательства того (на основе наблюдений течения под действием термомеханич. эффекта), что силы трения распределены по всей длине щели, а не сосредоточены у ее концов.
Р. Ченцов

68313. Плотность жидкого He^4. Керр (Density of liquid He^4. Kerr Eugene C.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 511—514 (англ.)

На описанной ранее аппаратуре (РЖХим, 1956, 35268) измерена плотность жидкого He^4, находящегося в равновесии с собственным паром, при 1,2—4,4° K. Результаты согласуются с литературными данными.
В. Анзигитов

68314. Определение поверхностного натяжения насыщенных фракций минеральных масел и скорости ультразвука в них по кинематической вязкости и показателю преломления. Корнелиссен, Харва, Ватерман (Die Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit in gesättigten Mineralölfraktionen und deren Oberflächenspannung aus der kinematischen Viscosität und dem Brechungsindex. Cornelissen J., Harva O., Waterman H. I.), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 2, 80—82 (нем.)

Составлены таблицы и графики, облегчающие определение поверхностного натяжения различных насыщенных путем гидрирования фракций нефтей Венецуэлы, Борнео, Мексики, Румынии, Суматры, Ирана и Техаса и скорости ультразвука в них по кинематич. вязкости и показателю преломления. См. также РЖХим, 1955, 8236.
В. Анзигитов

68315. Новый метод определения коэффициента поглощения звука в жидкостях. Каррелли, Гаэта (A new method for the determination of the acoustic absorption coefficient in liquids. Carrelli A., Gaeta F. S.), Nuovo cimento, 1957, **5**, № 4, 773—783 (англ.; рез. итал.)

Описывается новый метод измерения коэф. поглощения ультразвука α в стоячих волнах по изменению интенсивности дифрагированного света после выключения источника колебаний. При выключении источника звука интенсивность звукового поля меняется со временем по закону: $E_2 = E_1 \exp \times [-b(t_2 - t_1)]$, где $b = V\alpha/2$, V — скорость ультразвука. Спец. устройство позволяло фотографировать дифракционную картину через определенные промежутки времени после выключения кварца. Коэф. b определялся графически по измеренным величинам. Полученные таким образом значения коэффициента поглощения ультразвука α для воды, этилового и изопропилового спиртов согласуются с результатами, полученными другими методами. Для бензола найденное значение α/ν^2 в 6 раз меньше получаемого другими методами.
А. Сенкевич

68316. Ультразвуковая релаксация в хлористом метилене. Андреи (Ultasonic relaxation in methylene chloride. Andreae J. H.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 1, 71—76 (англ.)

Импульсным методом исследовано поглощение ультразвука частоты 7,5—210 *Мгц* в CH_2Cl_2 при 25°. Результаты описываются ф-лой: $\alpha c/f = A/[1 + (f/f_0)^2] + B$, где α — коэф. поглощения, f — частота, c — фазовая скорость, $A = 1200 \cdot 10^{-12}$ сек., $B = 85 \cdot 10^{-12}$ сек., $f_0 = 1700$ *Мгц*. Вычислены следующие величины: коэф. теплового расширения $1{,}367 \cdot 10^3$ град$^{-1}$, C_p=24,18 *кал/моль град*, отношение теплоемкостей 1,516 и теплоемкость, обусловленная релаксацией, 2,63 *кал/моль·град*. Результаты согласуются с другими измерениями (РЖХим, 1956, 64399).
В. Анзигитов

68317. О природе термических превращений в щелочноборосиликатных стеклах. Добычин Д. П., Киселева Н. Н., Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 2, 372—375

С целью исследования кинетики процессов, протекающих в натровоборосиликатном стекле при его термич. обработке, сорбционным методом изучалась структура пористых стекол, получаемых из термообработанного стекла состава 7 мол. % Na_2O, 0,23 мол. % B_2O_3 и 70 мол. % SiO_2. Установлено, что при термич. обработке такого стекла протекает по крайней мере 2 структурных процесса: 1) более быстрый, проявляющийся в уменьшении величины радиуса и общего объема пор; 2) более медленный, вызывающий непрерывный рост радиуса пор и увеличение их общего объема до некоторого значения. Скорость обоих процессов сильно растет с т-рой. Процесс 1-й авторы связывают с разрушением имевшихся областей хим. неоднородности, перестройкой пространственной сетки стекла и переориентировкой хим. связей, а процесс 2 — с диффузионным переносом в-ва в стекле. Т-ра, при которой в боронатриевых областях начинает строиться непрерывный кремнеземистый каркас, не разрушающийся к-той (РЖХим, 1957, 5175), для исследованного стекла равна ~585°. Кинетика процесса укрупнения выщелачиваемых к-той областей хим. неоднородности удовлетворительно описывается ур-нием О. М. Тодеса (Проблемы кинетики и катализа, 1949, 7, 137; РЖХим, 1954, 17899).
В. Анзигитов

68318. Эффекты оптической и объемной релаксации в стеклах после снятия высокого гидростатического давления. Уир, Спиннер, Малитсон, Родни (Optical and volumetric relaxation effects in glass following removal of high hydrostatic pressures. Weir C., Spinner S., Malitson I., Rodney W.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, **58**, № 4, 189—194 (англ.)

Стекло состава (в %): SiO_2 66,4, B_2O_3 12,4, Na_2O 8,4, K_2O 11,8, ZnO 0,5 и As_2O_3 0,5 на описанной ранее аппаратуре (Weir C. E., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1950, **45**, 468 RP2160) в течение 4 час. подвергалось давл. 9000 *атм* при 21°. После снятия давления показатель преломления n оказался выше первоначального значения; неравномерно уменьшаясь, он через 12 час. достиг первоначальной величины. На одном из образцов повторное испытание дало аналогичный ход изменения n со временем, на другом, отличавшемся от первого только плотностью, результаты оказались невоспроизводимыми. Сходное поведение обнаружено

у стекла состава 30% SiO_2 и 70% PgO. Релаксационный процесс в обоих стеклах является сложным, состоящим по крайней мере из двух процессов. n расплавленного Si, подвергавшегося давл. 11 000 *атм* в течение 6 час., не изменился. Объемные изменения в исследованных образцах изучались интерферометрически; они оказались в ~ 2 раза меньше предсказываемых эмпирич. ф-лой $\Delta\varrho/\varrho = 3{,}5\,\Delta n/n$, где φ — плотность (РЖХим, 1957, 5173). Авторы объясняют это расхождение сдвигом частот поглощения, сопровождающим релаксацию наряду с объемными изменениями. В. Анзигитов

68319. **Определение отражательной способности стекла на основе пентаселенида мышьяка. Девульф, Ган** (Détermination du pouvoir réflecteur du verre à base de pentaséléniure d'arsenic. Dewulf Ginette, Gans François), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 23, 1857—1859 (франц.)

На спектрофотометре фирмы Перкин — Эльмер, дополненного отражательным устройством, в области 2—14 μ измерена отражательная способность r $ArSe_5$. Зеркалами сравнения служили зеркала из алюминия и золота. Приведен график зависимости r от λ в изучаемой области. По данным, полученным при малом угле падения (не больше 10°), рассчитан показатель преломления n $ArSe_5$; $n = 2{,}57$ и мало меняется в области 2—15 μ. В. Колесова

См. также: Термодинамика 68333—68335, 68339, 68341, 68343, 68346. Межмол. взаимодействие 68200, 68212—68215, 68223. Строение и физ. характеристики 68190, 69040, 69041. Др. вопр. 68120.

ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

68320. **Радиохимическое исследование реакций глубокого расщепления при облучении разделенных изотопов меди протонами энергии 660 *Мэв*. Мурин А. Н., Ютландов И. А.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 4, 408—413

Исследованы препараты следующего состава: Cu^{63} 93,2%, Cu^{65} 6,8%, Fe 0,06% и Cu^{65} 93,7%, Cu^{63} 6,3%, Fe 0,06%. Величины сечений образования $\sigma(A_i, Z_i)$ ядер-продуктов глубокого расщепления изотопов Cu— укладываются на плавные кривые зависимости от массовых чисел, которые могут быть совмещены для Cu^{63} и Cu^{65} при равенстве чисел протонов и нейтронов, покинувших ядра этих изотопов. Некоторые ядра с высокими изотопич. числами значительно отклоняются от плавной кривой. $\sigma(A_i, Z_i)$, вычисленные по ф-ле $\sigma(A_i, Z_i) = \exp[PA_i - Q - R(Z_i - SA_i)^2]$, где P, Q, R и S — постоянные $\sigma(A_i, Z_i)$, A_i и Z_i — массовое число и заряд ядра, в большинстве случаев сходятся с опытными с точностью до множителя 2. Исключение представляет образование Ni^{57} из Cu^{65}, для которого опытное и вычисленное значение σ соответственно равны $0{,}38\cdot10^{-27}$ и $1{,}95\cdot10^{-27}$ *см*². При энергии протонов 660 *Мэв* параметры P, Q, R и S для обоих изотопов меди практически одинаковы и соответственно равны 0,15; 5,1; 1,6 и 0,467. Для всех ядер-продуктов, кроме самых тяжелых, можно построить универсальную поверхность выходов, которая, по предположению авторов, пригодна не только для обоих изотопов меди, но и для других ядер с близкими Z и A напр. для Co^{59}_{27}. Н. Полянский

68321. **Период полураспада ThC″. Болч, Дейвид, Данкан** (The half-life of thorium C″. Baulch D. L., David H. A., Duncan J. F.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 1, 85—87 (англ.)

Препарат ThC″ готовился методом активных осадков, экспозицией Ag-пластинки (при $V = +300$ *в*) в вакууме над препаратом ThB в равновесии с его продуктами распада. Измерение активности проводилось на торцовом счетчике. В результате статистич. обработки данных измерений (211 опытов) авторы принимают $T_{1/2} = 3{,}10 \pm 0{,}015$ минуты. Л. Сазонов

68322. **Радиоактивность Ti^{44}. Хёйзенга, Уинг** (Radioactivity of Ti⁴⁴. Huizenga J. R., Wing J.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 1, 90—92 (англ.)

Ti^{44} получен по р-ции Sc^{45} (d, $3n$) из Sc, предварительно очищенного экстракцией трибутилфосфатом (для отделения Th) и тиофенкарбонилтрифторацетоном (для удаления редких земель и Zr). Из солянокислого р-ра, облученного Sc, отделяли Ti^{44} повторным осаждением купфероном на носителе Ti (и экстракциями купферонового комплекса (КК) хлороформом. КК разрушали горячей H_2SO_4. Предложена схема распада Ti^{44}; его $T_{1/2} \sim 10^3$ лет. В. Левин

68323. **Период α-полураспада Am^{241}. Холл, Маркин** (The alpha half-life of americium-241. Hall G. R., Markin T. L.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 3-4, 137—142 (англ.)

Am^{241} выделен из Pu. Главную массу Pu удаляли экстракцией трибутилфосфатом из HNO_3. Концентрат Am поглощали на анионите деацидит FF в 80%-ной HNO_3 и отмывали от Pu этой же к-той. Исследование α-спектра указывало на отсутствие Pu в Am. Примеси Fe, Ca, Mg, Al, B, Pb удаляли на катионите. Для отделения последних следов Al осаждали Am щелочью в виде $Am(OH)_3$. Si удаляли отгонкой с HF. Содержание U в Am было < 0,02%. Были приготовлены: AmO_2 нагреванием нитрата Am до 890°, $Am_2(SO_4)_3$ нагреванием Am в H_2SO_4 до 550—650° на воздухе и $AmCl_3$ по р-ции $AmO_2 + 2CCl_4 \rightarrow AmCl_3 + 2COCl_2 + {}^1/_2Cl_2$. Спектрографич. анализ показал чистоту Am в AmO_2 99,85 ± ± 0,04% (~ 0,15% Mg), в $Am_2(SO_4)_3$ 99,29 ± 0,05% (~ 0,55% Mg и 0,16% Si) и присутствие в $AmCl_3$ 0,2% Mg и 0,2% Al. Содержание сульфата в $Am_2(SO_4)_3$ 99,7 ± 0,4% и хлорида в $AmCl_3$ 99,7—100 ± 0,4% от теоретического. Путем измерений уд. активности приготовленных препаратов при помощи пропорционального счетчика найдены величины $T_{1/2}$ α-распада Am для сульфата 457,6 ± 0,8 года, для хлорида 458,4 ± ± 0,6 года и для окиси 461,2 ± 0,6 года. Авторы считают менее надежным последнее значение вследствие возможного избытка O в AmO_2. Среднее взвешенное T из двух других измерений 458,1 ± 0,5 года. В. Л.

68324. **Изучение давления паров растворов в легкой и тяжелой водах. III. Фактор разделения изотопов водорода при дистилляции растворов солей в смеси легкой и тяжелой воды при комнатной температуре. Гугин, Смит** (Vapor pressure studies involving solutions in light and heavy waters. III. The separation factor for the isotopes of hydrogen during distillation from salt solutions in the mixed waters at room temperature. Googin John M., Smith Hilton A.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 3, 345—350 (англ.)

Исследовалось влияние растворенных солей на разделение (Р) изотопов водорода путем релеевской дистилляции воды. Испарение проводилось при пониженном давлении и т-ре 27 ± 2°. Р-р перемешивался, дистиллят вымораживался сухим льдом. Содержание D_2O определялось в обеих фракциях методом падающей капли. Показана применимость ур-ния $\Delta\alpha = kN$, где $\Delta\alpha$ — разность коэф. Р для чистого р-рителя и р-ра, N — средняя мол. для растворенного в-ва, k — коэф. пропорциональности. k определен для 29 солей.

Показано, что Р изотопов водорода перегонкой р-ров хуже, чем в случае чистого р-рителя. Авторы считают маловероятным улучшение Р при комнатной т-ре путем добавок к водн. фазе. Часть II см. РЖХим, 1955, 45462. И. Кувшинников

68325. Удаление плутония перед анализом смеси продуктов деления. Филлипс, Дженкинс (The removal of plutonium before the analysis of mixed fission products. Phillips G., Jenkins E. N.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 3-4, 220—224 (англ.)

Разработан метод отделения Pu перед анализом на продукты деления (ПД) в облученном Pu или сплаве Pu-U. Pu поглощают на анионите деацидит·FF в виде нитратного комплекса $Pu(NO_3)_6^{2-}$ из 7 н. HNO_3, предварительно переведя его в Pu (4+) последовательным восстановлением гидроксиламином и окислением р-ром $NaNO_2$. Измерены коэф. распределения (*K*) (кол-во в-ва на 1 *г* смолы, отнесенное к кол-ву в-ва на 1 *мл* р-ра при равновесии) при конц-иях HNO_3 3, 7 и 11 н. для Pu ($K > 4000$) и для ПД. Емкость анионита по Pu ~100 *мг* на 0,8 *г*. Pu поглощается на 99,9%, а ПД на 98—100% остаются в р-ре, кроме Zr и Nb, которые поглощаются до 20%. Эти элементы рекомендуется определять после отделения Pu в виде Pu^{3+} соосаждением с LaF_3. Pu снимают с колонны восстановлением до Pu^{3+} гидроксиламином. Описана подготовка анионита. В. Левин

68326. Получение In^{113m} без носителя из облученного нейтронами олова при помощи металлорганических соединений. Нефедов В. Д., Лепнев Г. П., Синотова Е. Н., Торопова М. А., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 2, 354—361 (рез. англ.)

Рассмотрены образование различных радиоизотопов при облучении Sn нейтронами и схема распада Sn^{113} с образованием In^{113m}. Описан метод выделения In^{113m} без носителя из облученного Sn. Последнее превращают в $(C_6H_5)_4Sn$ (I) или $(C_6H_5)_3SnCl$ (II) и извлекают In^{113m} экстракцией 0,1 н. HCl из бензольного р-ра I или из эфирного р-ра II. Радиохим. чистота выделенного In^{113m} ~99,9%, выход ~100%. В. Левин

68327. Получение Y^{90}, свободного от Sr^{90}, путем электролиза. Ланге, Герман, Штрасман (Die Darstellung von Strontium-90-freiem Yttrium-90 durch Elektrolyse. Lange Gerald, Herrmann Günter, Strassmann Fritz), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 3-4, 146—154 (нем.)

Исследовано электроосаждение Y^{90} из слабоазотнокислого р-ра с целью отделения его от Sr^{90}. Осаждение Y на Pt-катоде начинается при pH ~1,5. С увеличением pH катодный выход уменьшается. Оптимальные условия электролиза: pH 2,5 ± 0,3, т-ра ~50°, плотность тока ~20 *ма/см²*. Добавление $Sr(NO_3)_2$ или NH_4NO_3 повышает чистоту Y^{90}, но замедляет электролиз. Путем повторного осаждения (катод предыдущего осаждения используют в качестве анода) можно снизить конц-ию Sr^{90} в Y^{90} до $< 10^{-4}$%. В. Левин

68328. Обогащение радиоактивных изотопов хрома с помощью гексакарбонила. Торопова М. А., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 5, 1201—1204

Гексакарбонил хрома, облученный медленными нейтронами, растворяли в $CHCl_3$ и экстрагировали 0,1 н. HCl; ~30% радиохрома переходило в водн. фазу с коэф. обогащения ~ $1{,}7 \cdot 10^4$. Показано, что >85% радиохрома, перешедшего в водн. фазу, находится в виде Cr^{3+}. В. Левин

68329. Определение активности органических соединений, содержащих радиоактивный углерод C^{14}. Коршунов И. А., Аменицкая Р. В., Новторов Н. Ф., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 893—896

Показана возможность измерения активности ряда органич. соединений, меченных C^{14}, при их введении в счетчик Гейгера, заполненный Ar или CO_2. Измерения возможны при содержании в газе следующих меченных C^{14} соединений: $CH_3COOC_2H_5$ 10—40%, $C_2H_5COOC_2H_5$ 10—25%, $C_3H_7COOC_2H_5$ 10—12%, CH_3COOH 10—12%, CH_3COH до 30%. Ошибка измерений ±2%. Можно измерять также активность ацетона с точностью ±3%. При измерении активности всех соединений, кроме CH_3COOH, не требуется введения гасящей добавки. В случае CH_3COOH вводятся пары C_2H_5OH. В. Левин

68330. К вопросу о химическом состоянии атомов, получающихся в результате ядерных превращений. Сообщение II. Несмеянов Ан. Н., Ипполитов Е. Г., Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 10, 87—90

Из облученных нейтронами бензольных р-ров $AsCl_3$ и $SbCl_3$ выделены на носителях активные фенилпроизводные продукты с содержаниями активности (в %): $C_6H_5AsCl_2$ 3,97; $(C_6H_5)_2AsCl$ 0,14; $(C_6H_5)_3As$ 0,18; $C_6H_5SbCl_2$ 0,30; $(C_6H_5)_2SbCl$ 0,10; $(C_6H_5)_3Sb$ 0,04. При облучении выделяется HCl. Предлагается схема р-ции, аналогичная схеме процесса, протекающего в бензольном р-ре $AsCl_3$ при 300°. Активные фенилпроизводные получаются путем отщепления HCl и $AsCl_3$ или $SbCl_3$ от соответствующих сольватных соединений в результате радиационного захвата. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 65634. Б. Каплан

68331. Приложение метода Милликена к исследованию слабой радиоактивности. Осс, Керри (Application de la méthode de Millikan à l'examen de la radioactivité faible. Hauss J.-L.-de, Kirrv R. J.), Chim. analyt., 1957, **39**, № 4, 150—154 (франц.)

Методом Милликена исследовано изменение скорости оседания частиц дыма в электрич. поле (32 *в*) в присутствии радиоактивных в-в (РВ). Исследование металлич. Sb и ее смеси с Al показало наличие слабого положительного излучения. Метод применим для установления присутствия РВ и для определения заряда испускаемых частиц. В. Левин

68332 Д. Исследование свойств изотопов гелия и их растворов. Есельсон Б. Н. Автореф. дисс. докт. физ.-матем. н., Харьковск. ун-т, Харьков, 1957

См также: Радиоактивн. св-ва 68129—68132. Введение в молекулу 68931—68934, 68936—68939. Изотопные эффекты 68221, 68411. Изотопный обмен 68118, 68401, 68406, 68407. Измерение активности 69213, 68601. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций, строение хим. соединений 68433, 68703, 68976; в физ. процессах 68348, 68523; в биохимии 23630Бх, 23660Бх, 23920Бх, 23926Бх, 23988Бх; H^3 23167Бх; C^{14} 23202Бх, 23386Бх, 23403Бх, 23532Бх, 23543Бх, 23559Бх, 23576Бх, 23583Бх, 23643Бх, 23673Бх, 23679Бх, 23696Бх, 23715—23717Бх, 23722Бх, 23742Бх, 23752Бх, 23753Бх, 23759Бх, 23864Бх, 24061Бх; N^{15} 23586Бх; S^{35} 23384Бх, 23685Бх, 23690Бх, 23728Бх, 23729Бх; J^{131} 23137Бх, 23326Бх, 23618Бх, 23668Бх, 23696Бх, 23707Бх, 23810—23816Бх, 23865Бх, 23874Бх, 23924Бх, 23947Бх; P^{32} 23135Бх, 23328Бх, 23342Бх, 23384Бх, 23621Бх, 23637Бх, 23650Бх, 23662Бх, 23918Бх, 23927Бх, K^{42} 23384Бх; K^{40} 23397Бх; Ca^{45} 23653Бх, 23655Бх, 23918Бх; Fe^{59} 23321Бх, 23910Бх; Co^{60} 23265Бх, 23778Бх; Cr^{51} 23172Бх; в пром-сти 69058, 69253, 69255, 69331, 69496, 69517; в аналитич. химии 69192, 68117, 68325; в геохимии 68610, 68613—68617, 68667; в КИП 70709; в оценке моющей способности 70351. Прямое определение C^{14} и S^{35} в крови 23132Бх. Техника безопасности при работе с радиоактивн. в-вами 70742, 70743

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

68333. **Матричное представление основных термодинамических соотношений. Кияме** (Matrix representation of thermodynamic fundamentals. Kyame Joseph John), Amer. J. Phys., 1957, **25**, № 2, 67—69 (англ.)

Показано, что обычные соотношения между дифференциалами термодинамич. переменных, а также соотношения между первыми и вторыми производными термодинамич. потенциалов могут быть записаны в матричной форме, если надлежащим образом определить матрицы, в которых элементами являются термодинамич. переменные. Л. Малкин

68334. **К статистике систем, состоящих из одинаковых частиц. Точные динамические уравнения классической статистики. Пюттер** (Zur Statistik der Systeme gleicher Teilchen. Die exakten dynamischen Grundgleichungen der klassischen Statistik. Pütter Paul Stefan), Ann. Physik, 1957, **19**, № 3—5, 145—165 (нем.)

Статистическими методами рассматриваются системы одинаковых классич. частиц. Развивается общая теория для двух случаев: 1) рассматривается одна система и для каждой точки исследуется среднее поведение системы в окрестности этой точки; 2) рассматривается бесконечное число систем и выясняется усредненное поведение всех систем в определенном месте. Оба типа постановки вопроса приводят к системам ур-ний в частных производных, математически эквивалентных друг другу и системе ур-ний Борна — Грина для жидкостей. И. Ш.

68335. **Приближенный метод для проблемы упорядочения. V. Хейманс** (An approximation method for order-disorder problems. V. Hijmans J.), Physica, 1956, **22**, № 5, 429—442 (англ.)

На основе рассмотрения модели решеточного газа обсуждаются смысл и правомочность аппроксимации, использованной в предыдущей статье (РЖХим, 1957, 63022). Выражение соответствующих величин через *U*-функции, введенные Майером для непрерывных систем, дает возможность оправдать сделанное в предыдущей статье обрывание ряда в разложении правой части ур-ний для функций состояний и функций распределения. И. Аптекарь

68336. **Влияние граничных условий на функцию распределения Онзагера — Изинга для плоской квадратной решетки. Темперли** (The influence of boundary conditions on the Onsager — Ising partition function for the plane square lattice. Temperley H. N. V.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 2, 192—197 (англ.)

При использовании модели Онзагера — Изинга для крит. области получаются одинаковые результаты, если атомы считать расположенными на торе, на цилиндре или в плоскости. Введение видоизмененных граничных условий в последнем случае дает возможность при расчете функции распределения эффективно использовать предложенную ранее методику (Кас M., Ward J. C., Phys, Rerv., 1952, **88**, 1332). А. Алмазов

68337. **Энтропии решетки — энтропии испарения ионов из кристаллов. Олтшуллер** (Lattice entropies — entropies of vaporization of ions from crystals. Altshuller A. P.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 404—406 (англ.)

По данным, заимствованным из сводок Келли, Национального бюро стандартов и работ последних лет, вычислены и табулированы значения изменений энтропии в процессе $X_m Y_n$ (тв.) $\rightarrow mX^{+n}$ (газ) $+ nY^{-m}$ (газ) (энтропия решетки) для 86 солей, а также энтропии испарения 17 катионов и 20 анионов (для 1-, 2- и 3-валентных катионов); энтропии кристаллич. ионов приняты по Латимеру. Рассмотрено влияние величины валентности, размера иона, его заряда и других факторов на значения энтропии решетки и энтропии ионов. М. Карапетьянц

68338. **Энтропия и урновая модель Эренфеста. Клейн** (Entropy and the Ehrenfest urn model. Klein Martin J.), Physica, 1956, **22**, № 7, 569—575 (англ.)

Обсуждая понятия энтропий по Больцману и по Гиббсу с точки зрения урновой модели Эренфеста показано, что они соответствуют друг другу при равновесии. Энтропия по Больцману претерпевает флуктуации, а энтропия по Гиббсу возрастает монотонно до максим. значения (при равновесии). Сравнены понятия о равновесии, соответствующие двум этим точкам зрения. В. Аносов

68339. **Флуктуации во внешних реакциях термодинамической системы. Вергеланн** (Fluctuations in the external reactions of a thermodynamical system. Wergeland Harald), Kgl. norske videnskab. selskabs forhandl., 1955, 28, № 21, 106—111 (англ.)

Автор отмечает, что в ф-ле для флуктуации силы в теории Гиббса $\overline{(A - \overline{A})^2} = \Theta\overline{(\partial^2 E/\partial a^2 - \partial^2 \Psi/\partial a^2)}$ член $\partial^2 E/\partial a^2$ представляет «упругость, измеренную при таких условиях, что, когда внешний параметр a меняется, внутренние координаты остаются фиксированными» (Гиббс). Поэтому сила $A = \partial E/\partial a$, соответствующая р-ции против столь быстрых изменений, что мол. переменные остаются постоянными, может принимать аномально большие значения, так что и флуктуации будут аномальными. Показано, что флуктуации давления $\overline{(\Pi - \overline{\Pi})^2}$ при изменении объема δV идеального газа зависят не только от δV, но и от скорости изменения объема $\dot{V} = \delta V/\delta t$. Если δt мало по сравнению с мол. периодами, то $\overline{(\Pi - \overline{\Pi})^2}$ может неограниченно расти. В. Урбах

68340. **Влияние анизотропии на термодинамические свойства антиферромагнетиков. Эйзел, Кеффер** (Effects of anisotropy on thermodynamic properties of antiferromagnets. Eisele J. A., Keffer F.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 4, 929—933 (англ.)

В антиферромагнетиках небольшая анизотропия оказывает значительное влияние на термодинамич. свойства. Как было показано ранее (Anderson P. W., Phys. Rev., 1952, **86**, 694), в общее выражение для энергии спиновой волны входит член, обусловленный анизотропией. Этот член пропорционален корню квадратному из произведения константы анизотропии K на обменный интеграл $J : E_A = 2(z/J|K)^{1/2} S$ (z — число соседей, S — спиновое квантовое число). При этом учитывается только анизотропия, обусловленная кристаллич. полями. Повторяя расчеты Кубо (Kubo R., Phys. Rev., 1952, **87**, 568), основанные на теории спиновых волн, авторы выяснили влияние анизотропии на температурную зависимость спонтанной намагниченности подрешеток M_{ST}, теплоемкости C и параллельной восприимчивости $\chi_{\parallel}$. Вводится характеристич. т-ра $T_{AE} : kT_{AE} = E_A$. При $T \gg T_{AE}$ температурная зависимость термодинамич. величин получается такой же, как и без учета анизотропии ($M_{ST} \sim T^2$, $C \sim T^3$ и $\chi_{\parallel} \sim T^2$). При более низких т-рах в указанные законы температурной зависимости входят дополнительные

множители. Эти множители представляют собой функции отношения T/T_{AE} и изменяются от 0 при $T=0°K$ до $T>T_{AE}$. Приводятся графики этих функций для каждой из трех рассматриваемых термодинамич. величин. Обсуждается возможность эксперим. проверки температурной зависимости магнитной теплоемкости. Магнитная теплоемкость будет больше теплоемкости решетки у антиферромагнетиков с низкой точкой Кюри T_c, такой, что $T_c < \sim \theta/5$ (θ — дебаевская т-ра). Однако при т-рах ниже T_{AE} магнитная теплоемкость должна спадать значительно быстрее, чем теплоемкость решетки. Вычисления распространены на случай орторомбич. симметрии. В таких антиферромагнетиках должно быть две характеристич. т-ры T_{AE}. Сравнение полученных ф-л с известными эксперим. данными для монокристалла $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ дает качеств. подтверждение теории. А. Боровик-Романов

68341. О теплоемкости водорода. Кёппе (Über die spezifische Wärme des Wasserstoffes. Koeppe W.), Kältetechnik, 1957, 9, № 2, 30—31 (нем.; рез. англ., франц.)

Теплоемкость водорода (I) $_p$ в области 36—80° K и давл. $\leqslant 100$ *атм* определена из диаграммы энтальпия—т-ра, построенной на основе измерений эффекта Джоуля — Томсона для I (РЖХим, 1956, 60983; 1957, 11076). Найденные значения C_p хорошо совпадают с рассчитанными по ур-нию Планка $C_p = C_{p0}[1-(\partial\Delta T/\partial T)_p]$, где ΔT — интегральный эффект Джоуля — Томсона. Вид кривой $C_p = f(T)$ для I подобен виду кривых C_p для других в-в (напр., для N_2) и термодинамически закономерен. Максимумы кривых $C_p = f(T)$ находятся на продолжении кривых давления пара в закрит. область. Точность значений C_p для $50 \leqslant T \leqslant 80°$ K составляет 10%, для $T < 50°$ K 15%. Результаты автора по определению C_p значительно отличаются от имеющихся данных (Gutsche H., Z. phys. Chem., 1939, **A184**, 45) (до 25% при 35° K), но совпадают в пределах указанной выше точности с расчетами (РЖХим, 1956, 9230) в интервале $64 \leqslant T \leqslant 80°$ K и при $p \leqslant 200$ *атм*. Ю. Третьяков

68342. Низкотемпературная калориметрия семи 1-олефинов. Эффект ориентационного разупорядочения в твердом состоянии. Мак-Каллох, Финк, Гросс, Мессерли, Уоддингтон (Low temperature calorimetric studies of seven 1-olefins: effect of orientational disorder in the solid state. McCullough J. P., Finke H. L., Gross M. E., Messerly J. F., Waddington Guy), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 3, 289—301 (англ.)

Измерены C_p 1-гексена (I), 1-гептена (II), 1-октена (III), 1-децена (IV), 1-ундецена (V), 1-додецена (VI) и 1-гексадецена (VII). Значения S, C_p — $-(F-H_0°)/T$, $-(H-H_0°)/T$ и $H-H_0$ табулированы в интервале 10—360° K. I, II, III и IV кристаллизуются в упорядоченном состоянии и разность энтропий между *n*-парафинами и соответствующими им 1-олефинами от C_5 до C_{10} равна 0,19±0,02 энтр. ед. V и VI кристаллизуются в частично разупорядоченном состоянии, а VII — в полностью разупорядоченном состоянии и его энтропия на R ln2 меньше, чем ожидаемое значение. Для 1-олефинов от C_8 до C_{16} $S_{298,16} = 24,349 + 7,725\ N$ (±0,04%) энтр. ед., где N — число атомов C. II существует в двух полиморфных модификациях, IV, V и VI обладают энантиотропией и обнаруживают фазовые переходы первого рода. У VII установлено наличие λ-превращения в твердом состоянии. Теплоты и энтропии фазовых переходов табулированы. Л. Резницкий

68343. Термодинамические свойства фторида аммония; теплоемкость от 6 до 309° K, энтропия, энтальпия и функция свободной энергии. Бенджаминс, Уэструм (The thermodynamic properties of ammonium fluoride: heat capacity from 6 to 309° K., the entropy, enthalpy and free energy function. Benjamins Edwin, Westrum Edgar F., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 287—290 (англ.)

В адиабатном калориметре (РЖХим, 1953, 6146) в интервале от 6 до 309° K измерена теплоемкость NH_4F. Погрешность значений C_p: выше 25° 0,1%, при 10° 1% и при 5° 5%. Вычислены и табулированы значения C_p S^0, $H^0 - H_0^0$ и $-(F^0 - H_0^0)/T$ в интервале от 10 до 300° K (от 10 до 50° шаг 5°, выше 50° шаг 10°), при 273,16 и 298,16° K. Значения этих функций при 298,16° K соответственно равны 15,60±0,02 *кал/град*; 17,20 ± 0,02 энтр. ед.; 2655±3 *кал* и 8,297±0,01 *кал/град*. В отличие от исследования Симона и соавторов (Simon F., Cl. von Simson, Ruhemann M., Z. phys. Chem., 1927, **129**, 339), в котором сообщалось о наличии максимума на кривой теплоемкости около 240° K, во всем интервале т-р не было обнаружено каких-либо термич. аномалий. По мнению авторов, указанный максимум мог быть обусловлен наличием воды или других примесей. М. Карапетьянц

68344. Термодинамика шлаковых систем. Картер, Макфарлан (Thermodynamics of slag systems. Carter P. T., Macfarlane T. G.), J. Iron. and Steel Inst., 1957, 185, № 1, 54—66 (англ.)

Равновесное содержание S в шлаках $CaO\text{-}Al_2O_3$ (I) и $CaO\text{-}SiO_2$ (II) переменного состава определено экспериментально с точностью ±3% при пропускании над шлаками смеси газов CO, CO_2 и SO_2 при 1500±2°. Поглощение S шлаком зависит от $A = (p_{S_2}/p_{O_2})^{1/2}$; $A = 350 \pm 15$ для I и ~ 1800 для II. A уменьшается с ростом т-ры. Вычислены активности a_{CaO} и a_{SiO_2} по отношению к стандартному шлаку; a_{CaO} в I в ~ 3 раза выше, чем в II при равной мольной доле N_{CaO}. Вычислены при 1500° свободные энергии ΔG р-ций: 12CaO (тв.) + $7Al_2O_3$ (тв.) = $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (жидк.); 3CaO (тв.) + Al_2O_3 (тв.) = $3CaO \cdot Al_2O_3$ (тв.); CaO (тв.) + + Al_2O_3 (тв.) = $CaO \cdot Al_2O_3$ (тв.); CaO (тв.) + SiO_2 (тв.) = = $CaSiO_3$ (жидк.) и 2CaO (тв.) + SiO_2 (тв.) = Ca_2SiO_4 (тв.), —140; —22,3±4; —14,3±2; —20,2 и —34,0 *ккал/моль* соответственно. ΔG р-ции образования I и II из окислов минимальны при $N_{Al_2O_3} \approx 0,4$ и $N_{SiO_2} = 0,37$. В. Колесов

68345. Термодинамика бромирования толуола и теплота образования бензильного радикала. Бенсон, Басс (The thermodynamics of bromination of toluene and the heat of formation of the benzyl radical. Benson Sidney W., Buss Jerry H.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 1, 104—109 (англ.)

При 150° измерена константа равновесия р-ции $C_6H_5CH_3$ (газ) + Br_2 (газ) ⇄ $C_6H_5CH_2Br$ (газ) + HBr (газ), равная $7,2 \cdot 10^4$, и вычислена величина $\Delta F_{423°K} = -9,4$ *ккал/моль*. Для $C_6H_5CH_2Br$ рассчитаны значения $S^°_{298} = 90,8 \pm 1$; $S^°_{423} = 102,2 \pm 1$; $\Delta S_{423} = 3,5$ энтр. ед., $\Delta H_f° = 20,0 \pm 0,9$ и $\Delta H_{298} = -8,0 \pm 0,9$ *ккал/моль*. Последняя величина больше вычисленной по энергиям связей $C_6H_5CH_2 - H$ и $C_5H_5CH_2 - Br$ на 6 *ккал*. Наиболее вероятное значение ΔH_f для $C_6H_5CH_2$ лежит в интервале 38—44 *ккал*, что соответствует D $C_6H_5CH_2 - H \approx 84$ *ккал/моль*. Анализ кинетики пиролиза дибензила и толуола приводит к заключению, что прежняя его интерпретация является упрощенной, так как необходимо учитывать вторичные процессы. Несмотря на большее значение энергии активации р-ции $C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5 + CH_3$ (1) по сравнению с $C_6H_5CH_3 \rightarrow$

$\rightarrow C_6H_5CH_2 + H$ (2), первая, как показывает энтропийный анализ, идет предпочтительнее. Относительная скорость (1) и (2) согласуется с опытными значениями CH_4 / H_2. М. Карапетьянц

68346. **Борьба за миллиградус. Келлер** (The battle of the millidegree. Keller William E.), Nature, 1956, **178**, № 4539, 883—887 (англ.)

Изложены эксперим. и теоретич. основы построения двух температурных шкал, основанных на давлении паров жидкого Не и предложенных на Международной конференции по низким т-рам (Париж, сентябрь, 1955 г.) вместо шкалы 1948 г. для интервала 0—5,2° K. В. Колесов

68347. **Давление пара фтористого натрия. Сенс, Александер, Боуман, Стоун, Филберт** (The vapor pressure of sodium fluoride. Sense Karl A., Alexander C. A., Bowman R. E., Stone R. W., Filbert R. B., Jr), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 3, 384 (англ.)

Описанными ранее методами (РЖХим, 1955, 11281; 1957, 11155) измерено давление пара NaF. Методом наименьших квадратов получено для области 934—996°: $\lg p$ (*мм* рт. ст.) = 11,3315 — 14 853/*T*, ΔH субл = 68,0 *ккал/моль* и для области 996—1075°; $\lg p$ (*мм* рт. ст.) = 9,4188—12 428/*T*, ΔH исп = = 56,9 *ккал/моль*. В предположении, что молекулы NaF существуют лишь в виде мономера, точка плавления найдена равной 996°. А. Алмазов

68348. **Измерение давления пара хлоридов натрия и рубидия и их бинарных смесей методом радиоактивных индикаторов. Несмеянов Ан. Н., Сазонов Л. А.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 4, 946—951

Эффузионным методом измерено давление пара NaCl (I) и RbCl (II) и парц. давления пара компонентов системы I — II в эвтектич. точке и в области, далекой от нее, с применением радиоактивных изотопов Na^{24} и Rb^{86}. Описаны методика работы и аппаратура. Для I $\lg P_{мм}$ = —11 410/*T* + 10,1879 (743—948° K), $\Delta H_0^0 = 54,72 \pm 0,3$ *ккал/моль*, для II $\lg P_{мм}$ = —9938/*T* + +9,4236 (678—868° K), $\Delta H_0^0 = 51,63 \pm 0,5$ *ккал/моль*. В интервале 773—891° K не наблюдается заметного взаимного растворения компонентов системы. Ниже 773° K кривая $\lg P - 1/T$ для парц. давления пара II в смеси лежит заметно ниже кривой давления пара чистого II. А. Золотаревский

68349. **Исследование поведения примесей селена, галогенов и железа в процессе вакуумной возгонки теллура. Пашинкин А. С., Меньков А. А., Новоселова А. В.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 826—830

Исследовано поведение примесей Se, Br и Fe в процессе возгонки теллура (I) в вакууме при 400°. Установлены температурные зоны конденсации при возгонке образцов I с содержанием 0,8 и 0,025% Se. Для колич. определения примесей использованы радиоактивные изотопы Se^{75}, Fe^{59} и Br^{82}. Подробно описаны аппаратура и методика работы. Путем однократной возгонки I с примесью Br можно снизить содержание Br в I в 350—400 раз. Очистка I от Se путем вакуумной возгонки не происходит; Fe практически не возгоняется. А. Золотаревский

68350. **Давление пара некоторых алкоксильных производных алюминия. Уилхойт** (Vapor pressures of some aluminum alkoxides. Wilhoit R. C.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 1, 114—116 (англ.)

Посредством изотензископа (Smith A., Menzies A. W. C., J. Amer. Chem. Soc., 1910, **32**, 1412) определено давление пара соединений $Al(XO)_3$, где X — алкил; вычислены константы ур-ния $\lg p = a - b/T$. Ниже приведены соответственно X, область т-р, т. кип. при давл. 5 *мм*, ΔH (*ккаль/моль*), ΔS (энтр. ед.): этил, 150—250°, 189,0, 20,2, 43,7; *н*-пропил, 200—270°, 222,7, 22,3, 45,0; изопропил, 115—175°, 139,1, 21,1, 51,2; *н*-бутил, 230—265°, 259,6, 24,9, 46,7; изобутил, 225—280°, 236,2, 33,3, 65,4; *втор*-бутил, 150—200°, 167,3, 19,5, 44,3. Точность измерения т-ры 0,2—0,4°, давл. 0,1—0,2 *мм*. Полученные результаты отличаются от литературных данных (РЖХим, 1954, 37603). Б. Анваер

68351. **Давление паров насыщенных алифатических углеводородов. Сондак, Тодос** (Vapor pressures: the saturated aliphatic hydrocarbons. Sondak Norman E., Thodos George), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 3, 347—353 (англ.)

Кратко рассмотрены различные виды приведенных в литературе ур-ний, описывающих зависимость давления насыщ. пара от т-ры. Применительно к насыщ. алифатич. углеводородам рассмотрено ур-ние Фроста и Калкварфа (РЖХим, 1953, 6142) $\lg P = A + B/T + C\lg T + DP/T^2$. На основании эксперим. данных вычислены константы *A*, *B*, *C* и *D* для всех нормальных парафиновых углеводородов от метана до эйкозана, а также для всех изомеров этого ряда до нонана включительно. Для исследованных 54 насыщ. углеводородов (включая изомеры) вычисленные по ф-ле Фроста значения давления пара показывают среднее отклонение от опытных данных ~ 0,68%. Библ. 61 назв. С. Бык

68352. **Давление пара диэтиленгликоля. Дейвис** (Vapor pressure of diethylene glycol. Davis D. S.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 8, 232—234 (англ.)

Предложенное ур-ние для коррелирования данных по давлению пара над водн. р-рами диэтиленгликоля (I): $\lg P = A + B/(t + 273)$, где *P* — общее давление в *мм* рт. ст., *t* в °C, *A* и *B* — константы, зависящие от конц-ии I. Приведена номограмма со шкалой т-р от —20 до +250°, шкалой конц-ий I от 0 до 100 вес.% и шкалой давлений от 0,1 до 1000 *мм* рт. ст. С. Бык

68353. **Давление пара этилендибромида. Колл** (Determination of the vapour pressure of ethylene dibromide. Call F.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 2, 81—85 (англ.)

Статическим методом найдены следующие значения давления пара этилендибромида (в скобках т-ра) в *мм* рт. ст.: 10,83 (25,10); 7,69 (20,00); 6,60 (18,20); 6,45 (17,50); 5,07 (14,45); 4,62 (12,80); 4,52 (12,55); 4,24 (11,10); 4,18 (9.60); 3,97 (8,80); 3,29 (6,35); 3,21 (5,80); 2,61 (2,95); 1,98 (0,00). Результаты измерения динамич. методом (описана аппаратура) лишь в области высоких т-р незначительно выше статич. измерений. Тройная точка ~ 9,7°. Л. Малкин

68354. **Давление паров и теплоты сублимации *п*-нитроанилина, NN'-диметил-*п*-нитроанилина, *п*-аминоазобензола и NN'-диметил-*п*-аминоазобензола. Маджури** (The vapour pressures and heats of sublimation of *p*-nitroaniline, NN'-dimethyl-*p*-nitroaniline, *p*-aminoazobenzene and NN'-dimethyl-*p*-aminoazobenzene. Majury T. G.), Chemistry and Industry, 1956, № 17, 349—350 (англ.)

Эффузионным методом при т-рах ниже т-ры плавления измерено давление паров *п*-нитроанилина (I), N,N'-диметил-*п*-нитроанилина (II), *п*-аминоазобензола (III) и NN'-диметил-*п*-аминоазобензола (IV) и из данных по давлению паров рассчитаны теплоты сублимации в-в (*L*). Для I в интервале 73—93° $\lg p$ (*мм* рт. ст.) = 0,01499—5,09/*T*; $L = 23,3 \pm 0,4$ *ккал/моль*; для II при 71—93° $\lg p$ (*мм* рт. ст.) = 0,01509—5,16/*T*; $L = 23,6 \pm 0,4$ *ккал/моль*; для III в интервале 83—100° $\lg p$ (*мм*. рт. ст.) = 0,01641—5,80/*T*; $L = 26,5 \pm$ $\pm$ 0,4 *ккал/моль*; для IV при 86—108° $\lg p$ (*мм* рт. ст.) = =0,01757—6,31/*T*; $L = 28,9 \pm 0,4$ *ккал/моль*. Подробная методика измерений и оценка полученных величин даны ранее (РЖХим, 1957, 58688). Л. Белых

68355. Вид кривой взаимной растворимости и ее значение для теории двойных жидких смесей неэлектролитов. Колер (Shape of the consolute curve and its consequences for the theory of binary liquid mixtures of nonelectrolytes. Kohler F.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 8, 1398—1404 (англ.)

Результаты исследования двойных жидких систем с компонентами А и В приводят к выводу, что вид кривой взаимной растворимости (КВР), и особенно куб. зависимость растворимости от т-ры, обусловлены особенностями в поведении избыточного изобарного потенциала $\Delta G_{изб} = Wx(1-x)\Psi(x)$, где $2W$ может рассматриваться как умноженное на число Авогадро изменение G, когда Z пар А и Z пар В переходят в $2Z$ пар А—В; x-мольная доля компонента и Z — координационное число. $\Psi(x)$ более чувствительно, чем $\Delta G_{изб}$, и пропорционально отношению числа пар А — В в исследуемой системе к их числу в идеальной. При предположении о симметричности системы, в точках КВР $d\Delta G/dx = 0$. Если Ψ выразить степенным рядом от $s = 2x - 1$, то и $T_c - T$ (T_c — крит. т-ра) выразится аналогичным рядом. Коэф. этих рядов могут быть определены из эксперим. данных. Предполагается, что 1) коэф. у членов высших степеней обращаются в нули, чтобы можно было воспользоваться соотношением $\Psi(1) = 1$ и 2) значение $\Delta G_{изб}$ для $T = T_c$ и $x = 0{,}5$ приближенно известно. Эти предположения и установленная экспериментально уплощенная часть КВР приводят к кривой для $\Psi = f(x)$, имеющей двойной максимум, когда $\Psi > 1$, для больших значений s, т. е. для большого разведения одного из компонентов. Это подтверждает выводы, сделанные ранее на основании данных из измерений давления пара и изменения объема смесей. С мол. точки зрения этот результат означает, что сольватация у разведенного компонента увеличена по сравнению с сольватацией в идеальной системе, если даже смесь настолько эндотермична, что распадается на 2 фазы. Теоретич. интерпретация пока не ясна. В. Аносов

68356. Гетероазеотропные двухкомпонентные системы. II. Влияние давления и теплоты растворения. Стецкий И., Бюл. Польской АН, 1956, Отд. 3, 4, № 5, 283—286

На основании предложенных ур-ний (часть I, РЖХим, 1957, 56990), отражающих для 2-компонентных гетероазеотропных систем влияние т-ры на давление и состав равновесного пара, автором выведены ур-ния, выражающие влияние давления на т-ру кипения и состав пара в указанных системах. Для 2-компонентных гетероазеотропов показана применимость правила Вревского о том, что в результате роста т-ры газообразная фаза обогащается компонентом с большей теплотой испарения. С. Бык

68357. Термодинамические свойства и свойства переноса системы изооктан — перфторгептан. Мюллер, Льюис (Thermodynamic and transport properties of the system iso-octane and perfluoroheptane. Mueller Charles R., Lewis James E.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 2, 286—292 (англ.)

Исследовано равновесие жидкость — пар системы 2,2,4-триметилпентан (I) — гексадекафтор-*н*-гептан (II) при 30, 50 и 70°. Измерена плотность 11 смесей переменного состава при 30°. Описаны очистка препаратов и методика измерений. Вычислены вириальные коэф. для 30, 50 и 70° и летучести по вириальному ур-нию Гуггенгейма, а также свободная энергия, энтропия и теплота смешения системы. Методом маятника измерена вязкость паров смеси I — II и чистых компонентов при 30, 50 и 60°. На основании эксперим. значений вязкости вычислены параметры ур-ния Леннард-Джонса для межмолекулярного потенциала. С. Бык

68358. Растворимость водорода и дейтерия в неполярных растворителях. Кук, Хансон, Олдер (Solubility of hydrogen and deuterium in nonpolar solvents. Cook M. W., Hanson D. W., Alder B. J.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 748—751 (англ.)

Исследована растворимость H_2 и D_2 в CS_2, CCl_4, бензоле, толуоле, фторгептане, октане, изооктане и гептане в интервале от —25 до +35°. Растворимость D_2 на ~ 2,5% выше растворимости H_2. Проведено коррелирование эксперим. данных по Гильдебранду путем построения прямолинейной графич. зависимости между логарифмом растворимости H_2 и D_2 и параметром растворимости каждого из неполярных р-рителей — δ_s. По ф-лам $\langle\Delta H_2\rangle = -d\lg x_2/d(1/T)$ и $\langle\Delta S_2\rangle = Rd\lg x_2/d(1/T)$ вычислены парц. мольные энтальпии, энтропии и теплоемкости H_2 и D_2 в р-рителях. Показано, что отношение парц. мольных энтальпий у H_2 и D_2 для всех исследованных р-рителей практически постоянно (0,94—0,97). С. Бык

68359. Фазовые соотношения в группе пиридиновых соединений. Часть 6. Термодинамические свойства смесей пиридина и трех его гомологов с водой. Андон, Кокс, Херингтон (Phase relationships in the pyridine series. Part 6. The thermodynamic properties of mixtures of pyridine, and of three of its homologues, with water. Andon R. J. L., Cox J. D., Herington E. F. G.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 4, 410—426 (англ.)

Исследовано равновесие жидкость — пар систем пиридин — вода, 3-метилпиридин — вода, 4-метилпиридин— вода, 2,6-диметилпиридин — вода в изотермич. условиях, при 70 и 90°. Вычислены относительные летучести (α), коэф. активности (γ), избыточные хим. потенциалы (μ_1^E и μ_2^E), избыточные свободная энергия смешения (G^E), энтропия смешения (S^E) и теплота смешения (H^E). Термодинамич. соответствие эксперим. данных проверялось методом эквивалентных площадей (Herington. J. Inst. Petr., 1951, 160, 610). Приведены составы, давление и т-ры кипения азеотропных смесей. Построены кривые зависимости давления паров смеси P и величин $(\mu - \mu_0)$, $\lg\gamma$, $x_1x_2[\partial\ln(\gamma_1/\gamma_2)/\partial x_1]_T$ от мол. доли пиридина x_1. Рассмотрены вопросы разделения фаз. Эксперим. результаты сопоставлены с данными других авторов. Ч. 5 см. РЖХим, 1955, 54641. С. Б.

68360. Распределение примеси в медленно затвердевающем сплаве. Мемелинк (The distribution of impurity in a semi-infinite solidified melt. Memelink D. W.), Philips Res. Repts, 1956, 11, № 3, 183—189 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассчитывается мгновенное распределение примеси в затвердевающем сплаве для случая присутствия примеси в начальной стадии в гомог. состоянии и постоянной скорости образования поверхности раздела твердое в-во — жидкость. При этом допускается: конц-ия примеси, выделяющейся из жидкости на поверхности раздела, постоянна; перенос растворенного в-ва из жидкости к поверхности раздела осуществляется диффузией. Рассчитано мгновенное распределение для различных значений коэф. сегрегации. Б. Брук

68361. Фазовые превращения в железо-платиновых сплавах вблизи состава Fe_3Pt. Берковиц, Донахо, Франклин, Стейн (Phase transformations in iron-platinum alloys near the composition Fe_3Pt. Berkowitz A. E., Donahoe F. J., Franklin A. D., Steijn R. P.), Acta metallurgica, 1957, 5, № 1, 1—12 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована кинетика процессов упорядочения

в сплавах Fe-Pt вблизи состава Fe_3Pt при т-рах 450—750° методом измерения электросопротивления поликристаллич. проволок. При 0° сопротивление сплавов линейно зависит от приведенной т-ры $273°/\theta_f$, где θ_f — т-ра Кюри. Изменения сопротивления при 0°, вызванные отжигами при т-рах ниже 650°, зависят от длительности отжига t по закону $R = (R_0 - R_\infty)\exp(t/\lambda)^{1/2} + R_\infty$ (R_0 — сопротивление закаленного сплава, R_∞ — сопротивление при очень длительном отжиге, время релаксации $\lambda = \lambda_0 \exp(\varepsilon/kT)$, где энергия активации процесса упорядочения $\varepsilon \approx 2$ *эв/атом*). При т-ре отжигов сопротивление почти не зависело от степени упорядочения; степень упорядочения сильно влияет на ферромагнитную точку Кюри. Закаленные сплавы, содержащие платины меньше, чем сплав Fe_3Pt, состояли из смеси гранецентрированной γ- и объемноцентрированной α-фаз. Т-ра начала превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ быстро понижается с увеличением степени упорядочения γ-фазы. Заметные изменения точки Кюри γ-фазы и т-ры начала превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ происходят раньше, чем появляются сверхструктурные линии на рентгенограммах. На основании этого авторы делают вывод, что влияние ближнего порядка на указанные свойства сравнимо и взаимосвязано с влиянием дальнего порядка. Предложены уточнения диаграммы состояния сплавов Fe-Pt. Д. Белащенко

68362. **Об образовании термодинамически неустойчивых состояний при реакции хлористого калия с гипсом в водно-аммиачной среде. Давьон** (Sur la formation d'états thermodynamiquement instables au cours de la réaction du chlorure de potassium sur le gypse en milieu hydroammoniacal. Davion Maurice), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 13, 1726—1729 (франц.)

Для выяснения причины благоприятного действия аммиака на превращение гипса в K_2SO_4 под действием р-ра KCl были изучены равновесия в системе Ca, K ‖ SO_4, Cl в водно-аммиачной среде при мол. доле (x) NH_3 от 0,1 до 0,4 (РЖХим, 1956, 25120). Равновесия соответствуют двум этапам превращения с твердыми фазами: 1) $CaSO_4$ и сингенит ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) (I); 2) K_2SO_4 и I. I устойчив при всех конц-иях NH_3. Если р-ция между KCl и $CaSO_4$ происходит при $x > 0{,}2$, то сначала образуется K_2SO_4, даже в том случае, если эта соль не находится в устойчивом равновесии. I может появиться позднее, причем окончательное равновесие совпадает с устойчивым. Скорость образования очень мала и превращение гипса в K_2SO_4 приводит к метастабильному состоянию. Преимущественное образование K_2SO_4 объясняется тем, что фаза, обладающая более простой структурой, образуется скорее. Добавление NH_3 увеличивает скорость образования K_2SO_4. В водн. р-ре образуется только I. Приведены графики зависимости свободной энергии р-ций от x при 0 и 20°. Б. Анваер

68363. **Применимость дифференциально-термического анализа для измерения теплот реакций. Добовишек** (Uporabnost diferenčne termične analize za merjenje toplotnih efektov. Dobovišek Bogomir), Rud.-metal. zb., 1957, № 1, 29—42 (словенск.; рез. нем.)

68364. **Работы Гинцветмета в области химического фазового анализа. Филиппова Н. А.**, Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1957, вып. 1, 102—107 (рез. каз.)

68365. **Об использовании дифференциального термоанализа (ДТА) для исследования термических свойств горючих пылей. Мельдау** (Über den Nutzen der Differential-Thermo-Analyse (DTA) zur Untersuchung des thermischen Verhaltens brennbarer Stäube. Meldau Robert), Staub, 1957, № 49, 297—298. Bemerkungen, 298, 299 (нем.; рез. англ., франц.)

Накопленный опыт по применению ДТА позволяет использовать этот метод для точного, безопасного и быстрого исследования горючих пылей. Возможно многократное разбавление исследуемой пыли другой, свойства которой уже известны. В. Дунский

68366. **Криоскопическая постоянная октаметилциклотетрасилоксана. Рёйтер, Розенбаум** (Die kryoskopische Konstante von Oktamethylcyclotetrasiloxan. Reuther Helmut, Rosenbaum Elfriede), Chem. Technik, 1955, **7**, № 7, 424 (нем.)

Калориметрически определена теплота плавления октаметилциклотетрасилоксана, равная 14,4 *кал/г*; т. пл. 17,4°. Криоскопич. постоянная K (на 1000 *г* р-рителя) равна 11,6 в отличие от величины 11,2, определенной ранее эмпирически (РЖХим, 1957, 58580). Я. Кантор

68367. **Система уран — цинк. Кьотти, Клепфер, Гилл** (Uranium — zinc system. Chiotti P., Klepfer H. H., Gill K. J.), J. Metals, 1957, **9**, № 1, Sec. 2, 51—57 (англ.)

Исследована диаграмма состояния системы уран — цинк при 1 и 5 *атм* рентгенографич., металлографич., и термич. методами и с помощью измерения давления пара. В системе обнаружено соединение UZn_9. При 910° и 1 *атм* это соединение находится в равновесии с парами Zn и с богатой Zn жидкостью (14,6 вес.% U). Растворимость U в Zn составляет 0,45 вес.% U при 600° и 0,025 вес.% U при 419°. UZn_9 образует с U эвтектику при 42,0±0,5 вес.% U и 944±5°. Растворимость Zn в твердом U чрезвычайно низка и не могла быть обнаружена. При давл. 5 *атм* обнаружен разрыв растворимости в жидкой фазе при т-рах > 1050° в области конц-ий 47—93 вес.% U. Д. Белащенко

68368. **Оценка активностей жидких систем Ag — Pb, Ag — Al и Fe — Al и приложение результатов к раскислению стали. Цзоу Юань-си, Эллиотт** （液態鉛一銀，銀一鋁，鐵一鋁等二元系內的活度及鋁脫氧常數的計算． 鄒元爔，伊立奧特），化學學報 Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 1, 14—23 (кит.; рез. англ.)

Рассчитаны коэф. активности Al в жидком Fe из термич. данных и данных по распределению (стандартное состояние жидкий Al). При этом использовались: 1) равновесная диаграмма системы Ag — Pb для расчета коэф. активности Ag в жидком Pb, 2) данные Райта, Лорентца и Эрбе (Lorentz R., Erbe F., Z. anorgan. Chem., 1929, **183**, 311; Wright C. R. A., Proc. Roy. Soc., 1892, **52**, 21) по распределению Ag между жидкими Pb и Al для расчета коэф. активности Ag в жидком Al, а затем Al в жидком Ag и 3) данные Чипмэна (Chipman J., Trans. Amer. Soc. Metals, 1934, **22**, 385) по распределению Al между жидкими Fe и Ag. Вычислена константа равновесия Al_2O_3 с Al и O в железе. Резюме авторов

68369. **Электрохимическое исследование тройной системы Cd — Na — Pb в жидком состоянии. Алабышев А. Ф., Морачевский А. Г.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 3, 669—675

Измерена э.д.с. (±0,2 *мв*) концентрационных цепей вида: Na | стекло, содержащее NaO |, сплав Na-Cd-Pb переменного состава при 425° в атмосфере очищ. аргона. Вычислены активности и коэф. активности (γ) Na в жидких сплавах Na-Cd-Pb. По методу Даркена (Darken L. S., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2909) вычислены интегральная избыточная свободная энергия тройной системы и γ Cd и Pb. С ростом конц-ии Pb γ Na резко уменьшается, а γ Cd возрастает. Связи Na — Pb прочнее, чем Na — Cd. Добавление Cd к сплавам Na-Pb почти не влияет на величины γ Na и Pb. В. Гейдерих

68370. О диаграмме состояния $V_2O_5 — K_2O$ в области $V_2O_5 — KVO_3$. Илларионов В. В., Озеров Р. П., Кильдишева Е. В., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 3, 701

Отмечаются совпадения и расхождения результатов авторов (РЖХим, 1957, 33912) и Хольцберга и др. (РЖХим, 1957, 40600). (В журнальном заголовке статьи ошибочно напечатано $K_2O_5 — KVO_3$.) Л. Резницкий

68371. Комплексообразование и обменное разложение во взаимной системе из хлоридов и сульфатов таллия и кадмия. Семенцова А. К., Бергман А. Г., Лесных Д. С., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 1, 163—169

Исследована диаграмма плавкости взаимной системы Tl, Cb‖Cl, SO_4. Система отнесена к адиагональному типу с подчиненной диагональю. Двумя стабильными сечениями: диагональным $Tl_2Cl_2 — CdSO_4$ (с эвтектич. перевальной точкой, отвечающей 31% $CdSO_4$ при 316°) и адиагональным $Tl_2Cl_2 \cdot 2CdCl_2$ (I). — $CdSO_4$ (с эвтектич. перевальной точкой при 412° и 20% $CdSO_4$) квадрат состава триангулируется на три тройные системы I — $CdSO_4$ — $CdCl_2$ (а), $Tl_2Cl_2 — CdSO_4$ — I (б) и $Tl_2Cl_2 — CdSO_4 — Tl_2SO_4$ (в) с тремя тройными эвтектич. точками (соответственно указывается т-ра и состав в экв.%): а) 390°, Tl_2Cl_2 20, $CdSO_4$ 4, $CdCl_2$ 76; б) 290°, Tl_2Cl_2 62, $CdSO_4$ 12, $CdCl_2$ 26; в) 304°, $CdSO_4$ 31, Tl_2Cl_2 57, Tl_2SO_4 12. Ю. Заверняев

68372. Фазовые диаграммы и давление паров в системах $NaCl — ZrCl_4$, $KCl — ZrCl_4$, $NaCl — KCl$ (1 : 1 моль) — $ZrCl_4$. Хауэлл, Симметр, Келлогг (Phase diagram and vapor pressure in the systems $NaCl — ZrCl_4$, $KCl — ZrCl_4$, and $NaCl — KCl$ (1 : 1 molar) — $ZrCl_4$. Howell L. J., Sommer R. C., Kellogg H. H.), J. Metals, 1957, 9, № 1, Sec. 1, 193—200 (англ.)

Изложены результаты изучения фазовых диаграмм указанных систем. Одной из задач исследования было установление составов, которые могли бы быть рекомендованы для электроосаждения металлич. Zr. Изучены также давления паров $ZrCl_4$ в равновесии с конденсированными фазами при различных т-рах по методу «точки росы». Сплавы изучались в установке под вакуумом $ZrCl_4$ при полном отсутствии контакта с воздухом или другим каким-либо газом. В системе $NaCl — ZrCl_4$ изучена центральная часть диаграммы от 20 до 80%. Найдено соединение $2NaCl \cdot ZrCl_4$ с явным максимумом при 646° и двумя эвтектиками: при 314° и 62,4 мол.% $ZrCl_4$ и при 548° и 28% $ZrCl_4$; предположительно указаны еще два соединения: $NaCl \cdot ZrCl_4$ и $NaCl \cdot 2ZrCl_4$. Система $KCl — ZrCl_4$ исследована в интервале 64—70 мол. % $ZrCl_4$. Найдена эвтектика при 235° и 65,5% $ZrCl_4$. Изучен псевдо-бинарный разрез через тройную систему $NaCl — KCl — ZrCl_4$ между $ZrCl_4$ и смесью NaCl-KCl (1 : 1) в интервале конц-ий 48—65,5 мол. % $ZrCl_4$. Найден минимум при 260° и 61,8% $ZrCl_4$; наблюдается полное застывание расплава при 220°. Н. Домбровская

68373. Система $Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2$. Шэрер, Боуэн (The system $Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2$. Schairer J. F., Bowen N. L.), Amer. J. Sci., 1956, 254, № 3, 129—195 (англ.)

Методом закалки на 340 синтетич. образцах исследованы процессы кристаллизации и фазовые равновесия в тройной системе $Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2$ от т-р плавления до полной кристаллизации (описание методики см. РЖХим, 1957, 57024). Определены показатели преломления стекол в богатых SiO_2 сплавах при 25°, а также устойчивость стекол; последние гигроскопичны при содержании SiO_2 менее 40 вес. %. Исследованы 8 сечений тройной системы: альбит — SiO_2, альбит — $Na_2Si_2O_5$, альбит — корунд, альбит — нефелин, $Na_2Si_2O_5$ — нефелин, карнегиеит — корунд, карнегиеит — $NaAlO_2$, метасиликат натрия — нефелин, а также 6 подчиненных тройных систем. Обнаружена чрезвычайная вязкость расплавов составов, близких к альбиту, и в полях кристаллизации корунда и муллита при т-рах ниже ~ 1400°. Приведены составы и т-ры нонвариантных точек. Библ. 95 назв. Н. Лужная

68374. Тройная система из йодидов натрия, кадмия и свинца. Ильясов И. И., Бостанджиян А. К., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 1, 167—171

Исследована тройная система Na, Cd, Pb‖J визуально-политермич. методом при непрерывном пропускании CO_2 над расплавом во избежание окисления йодидов. На основании 9 внутренних разрезов построена проекция поверхности кристаллизации системы на треугольник состава. Установлено существование трех полей кристаллизации: Na_2J_2, соединения $CdJ_2 \cdot 2NaJ$ и поля непрерывных твердых р-ров йодидов Cd и Pb, которые вблизи тройной эвтектич. точки распадаются на ограниченные твердые р-ры. Эвтектика — при 268° и 28% Na_2J_2, 54% CdJ_2. Соединение $CdJ_2 \cdot 2NaJ$ плавится с разложением при 371° в двойной системе, а внутри тройной системы выклинивается в переходной точке при 310° и 25,5% Na_2J_2, 42,0% CdJ_2. В поле PbJ_2 прослеживается полиморфное превращение йодистого свинца при 328°. Н. Домбровская

68375. Взаимоотношение сульфатов щелочных металлов и таллия в расплавах. Тройная система из сульфатов лития, калия и таллия. Акопов Е. К., Бергман А. Г., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 1, 193—200

Визуально-политермич. методом исследована плавкость тройной системы Li, K, Fe‖SO_4 (15 внутренних разрезов). Установлено пять полей кристаллизации: Li_2SO_4, K_2SO_4, Tl_2SO_4, двойного соединения $2Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ и поле тройных твердых р-ров $(Li, K, Tl)_2SO_4$. Поля кристаллизации пересекаются в двух нонвариантных тройных точках: эвтектической — при 497° и 22,5% Li_2SO_4, 2% K_2SO_4, и в «точке выклинивания» — при 516° и 76% Li_2SO_4, 5% K_2SO_4. В топологич. отношении диаграмма системы не имеет аналогичного примера среди большого кол-ва прежде изученных систем. Н. Домбровская

68376. Диаграмма плавкости взаимной системы из фторидов и силикатов лития и калия. Бергман А. Г., Бычкова-Шульга Н. А., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 1, 179—192

Плавкость адиагонально-обратимой взаимной системы Li, K‖F, SiO_3 определена визуально-политермич. методом с внесением затравок (четыре двойные системы и 29 внутренних разрезов). Поверхность кристаллизации содержит 11 полей, из которых 6 принадлежат соединениям. Кроме обширных полей двойных соединений $2LiF \cdot Li_2SiO_3$ и $Li_2SiO_3 \cdot 3K_2SiO_3$, имеются поля X, B, C и N. Соединение X разлагается внутри системы. Соединения B, C и N, по предположению авторов, представляют тройные гетерокомплексы. Поля кристаллизации в системе пересекаются в 11 нонвариантных точках, из которых 3 эвтектические, 7 переходных и 1 проходная. Система триангулируется на 10 фазовых треугольников. Н. Домбровская

68377. Эмпирическая формула растворимости глазерита в системе $Na_2SO_4—KCl—H_2O$ при 25°. Файзиев М., Докл. АН УзССР, 1957, № 1, 27—31 (рез. узб.)

На основании литературных данных автор предлагает эмпирич. ф-лу растворимости глазерита в системе $Na_2SO_4—KCl—H_2O$ при 25°. Технологич. расчеты подтверждают ее справедливость. Результаты работы приводят к заключению, что глазерит в твердой фазе системы при 25° представляет собой непрерывные твердые р-ры. Н. Домбровская

68378. Растворимость соединений двухвалентного кобальта в растворах едкого натра и едкого кали. Гордон, Шрейер (The solubility of cobalt (II) in sodium and potassium hydroxide solutions. Gordon Saul, Schreyer James M.), Chemist-Analyst, 1955, **44**, № 4, 95—96 (англ.)

Гидроокись кобальта $Co(OH)_2 \cdot (H_2O)_4$ осаждалась добавлением насыщ. р-ра нитрата кобальта к водн. р-ру NaOH и KOH с конц-ией 3—12 *моль/л* при 25°. После достижения равновесия смесь фильтровали через стеклянный фильтр и производили колориметрич. анализ. При малых конц-иях щелочи содержание Co^{2+} в р-рах в NaOH выше, чем в KOH. При конц-иях > 9 *моль/л* большей становится растворимость в KOH. В насыщ. р-рах растворимость лучше в NaOH, так как его мол. конц-ия при насыщении больше (18 *моль/л* у NaOH и 14 *моль/л* у KOH). Л. Васильев

68379. Значение pH начала осаждения гидроокиси галлия и определение ее произведения растворимости. Коваленко П. Н., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 1, 52—58

Полярографическим методом исследованы условия осаждения $Ga(OH)_3$ из р-ров $GaCl_3$ аммиаком. Величина pH начала образования твердой фазы $Ga(OH)_3$ зависит от конц-ии солей Ga^{3+}. Осаждение начинается из $1{,}60 \cdot 10^{-3}$ *M* р-ра Ga^{3+} при pH 3,04; из $1{,}19 \cdot 10^{-3}$ *M* — при pH 3,0; из $0{,}79 \cdot 10^{-3}$ *M* — при pH 3,08. Оканчивается осаждение при одном и том же значении pH 4,2. Логарифм произведения растворимости (Π_p) линейно зависит от конц-ии Ga^{3+}. Прямые для различных исходных р-ров сходятся в одной точке, соответствующей бесконечно разб. р-ру Ga^{3+}. Дана ф-ла для вычисления Π_p в этой точке. Для гидроокиси Ga^{3+} произведение активности $\Pi_a = 1 \cdot 10^{-34}$.
А. Золотаревский

68380. Об изучении водносолевых систем методом рефрактометрии. Дейч А. Я., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 4, 903—909

Измерены показатели преломления, плотности, вязкости, поверхностное натяжение, кажущиеся объемы осадков системы $ZnSO_4—(NH_4)_2SO_4—H_2O$ при конц-ии исходных р-ров 3,5 и 1,5 мол. %. При различных мольных соотношениях компонентов, суммарное мол. содержание солей в смесях было постоянным. Рефрактометрич. метод, наряду с другими методами, устанавливает по максимуму отклонения от аддитивности наличие соединения высшего порядка при мольном соотношении солей 1 : 1. Этот вывод подтверждается прямым хим. анализом осадка и микрофотоснимками кристаллов. С повышением конц-ии р-ров чувствительность метода резко возрастает. А. Золотаревский

68381. О взаимодействии карбоната кальция с водными растворами едкого натра. Серебренникова О. В., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 58, 57—67

Определена растворимость $CaCO_3$ в 0,5—10 *Мл* водн. р-рах при 25, 100 и 200°. Величина константы гетерог. равновесия р-ции $CaCO_3 + 2OH^- \rightleftarrows Ca(OH)_2 + CO_3^{2-}$ ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$) практически не зависит от т-ры. На кривых K_c — конц-ия OH^- обнаруживается максимум при равновесных конц-иях NaOH 4,5—5,0 *Мл*. Рассчитана ΔH р-ции, равная —1,35 *ккал* (25—100°). А. Золотаревский

68382. Растворимость $U(OH)_4$ в растворах едкого натра и хлорной кислоты при 25°. Гейер, Лейдер (The solubility of uranium (IV) hydroxide in solutions of sodium hydroxide and perchloric acid at 25°C. Gayer K. H., Leider H.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 1, 5—7 (англ.)

Определена растворимость $U(OH)_4$ (**I**) в р-рах NaOH и $HClO_4$ при 25°. По мнению авторов, в щел. р-ре **I** в интервале изученных конц-ий (от 0,1 до 0,5 *M* NaOH) происходит р-ция $U(OH_4) + OH^- \rightleftarrows H_3UO_4^- + H_2O$. Доказательством этого является: 1) постоянство рассчитанной при различных конц-иях константы равновесия ($K = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$), 2) чрезвычайно низкая растворимость **I**, 3) высокие равновесные конц-ии NaOH. При расчете константы равновесия принято, что $\gamma_{H_3UO_4^-} / \gamma_{OH^-} = 1$ и что весь растворенный уран находится в форме $H_3UO_4^-$. Ю. Третьяков

68383. К изучению пятерной системы $Ca^{2+} — NH_4^+ — H^+ — NO_3^- — P_2O_5^{3-} — H_2O$. XIX. Растворы, насыщенные при 25° двойным фосфатом кальция и аммония $Ca_9(NH_4)_4H_{32}(PO_4)_{18} \cdot 10\,H_2O$. Флатт, Бруннехольц, Хоц (Contribution à l'éture du système quinaire $Ca^{++}—NH_4^+—H^+—NO_3^-—PO_4^{---}—H_2O$. XIX. Les solutions saturées, à 25°, de phosphate double de calcium et d'ammonium $Ca_9(NH_4)_4H_{32}(PO_4)_{18} \cdot 10\,H_2O$. Flatt R., Brunisholz G., Hotz R.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 5, 1406—1421 (франц.)

Изучена область кристаллизации при 25° соли $Ca_9(NH_4)_4 \cdot H_{32}(PO_4)_{18} \cdot 10H_2O(D^I)$ в пятерной системе $Ca^{2+} — NH_4^+ — H^+ — NO_3^- — PO_4^{3-} — H_2O$. Идентификация тердых фаз, граничащих с D^I, осуществлялась методом остатков, рентгенографич. и микроскопич. исследованиями кристаллов. Установлено, что объем кристаллизации D^I при 25° граничит с объемами $NH_4H_2PO_4$ (NH_4^I), $CaH_4(PO_4)_2H_2O(Ca^I)$, $CaHPO_4(Ca^{II})$, NH_4NO_3, (NH_4^0). Определены 3 точки насыщения четырьмя солями (в экв. % ионов, вода в молях): 1) 21,6 Ca^{2+}, 56,5 NH_4^+, 21,9 H^+, 73,8 NO_3^-, 26,2 PO_4^{3-}, 143,3 H_2O; твердые фазы D^I, NH_4^I, Ca^I, NH_4^0; 2) 21,1 Ca^{2+}, 68,0 NH_4^+, 10,9 H^+, 86,3 NO_3^-, 13,7 PO_4^{3-}, 174,0 H_2O; твердые фазы D^I, NH_4^I, Ca^{II}, NH_4^0; 3) 31,7 Ca^{2+}, 58,1 NH_4^+, 10,2 H^+, 87,6 NO_3^-, 12,4 PO_4^{3-}, 152,5 H_2O; твердые фазы D^I, Ca^I, Ca^{II}, NH_4^0. В объеме кристаллизации D^I построены линии изогидр и изонитрат. На нескольких примерах показаны способы применения диаграмм для колич. расчетов, связанных с получением D^I. Часть XVIII см. РЖХим, 1957, 63061.
Н. Лужная

68384. Приложение способа двух растворителей к изучению взаимодействия в жидких системах. Крупаткин И. Л., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 567—573

Описанным ранее (РЖХим, 1956, 77551) методом двух р-рителей исследовано равновесие жидкость — жидкость в тройных системах: бензойная к-та (**I**) — антипирин (**II**) — вода (**III**) и **I** — **II** — бензин (**IV**). Расслаивание систем изучалось визуально-политермич. методом Алексеева. Системы исследованы по 7 политермич. разрезам. По полученным политермам для системы **I**—**II**—**III** построены изотермы растворимости при 80, 100, 135 и 145°; для системы **I**—**II**—**IV** — при 100, 130 и 150°. Эксперим. результаты рассмотрены с точки зрения взаимодействия между компонентами. Способ двух р-рителей может служить для устранения искаженного отражения хим. взаимодействия на диаграммах расслаиваемости. С. Бык

68385. Физико-химическое исследование взаимодействия четыреххлористого титана с сложными эфирами одноосновных кислот. X. Плавкость систем четыреххлористый титан — сложные эфиры одноосновных кислот. Лысенко Ю. А., Осипов О. А., Акопов Е. К., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 3, 536—541

Визуальным методом изучена плавкость 15 систем, образованных $TiCl_4$ и сложными эфирами муравьиной, уксусной и хлоруксусной к-т. Во всех системах образуются соединения состава $TiCl_4 \cdot Э$ (Э — эфир). С уве-

личением спиртовых радикалов в молекулах эфиров т-ра плавления этих соединений понижается; т-ры плавления соединений типа $TiCl_4 \cdot Э$, содержащих спиртовые радикалы с разветвленной цепью, выше т-р плавления соединений, содержащих в молекулах эфиров нормальные спиртовые радикалы. Увеличение электрофильности кислотного радикала в молекуле сложного эфира снижает устойчивость этих соединений. Часть IX см. РЖХим, 1957, 57044. К. Кранчевич

68386. **Вязкость бинарных систем с хлоралем. VI. Удовенко В. В., Хоменко Р. И.,** Ж. общ. химии, 1957, **27,** № 3, 583—585

Исследована вязкость систем хлораль (I) — муравьиная к-та (II), I — уксусная к-та (III), I — масляная к-та (IV), I — нитрометан (V) при 25, 50 и 75°. У систем I—II, I—III, I—IV изотермы вязкости проходят через максимум. У системы I—V изотермы прямолинейны. Показано взаимодействие I с II, III и IV. Авторы утверждают, что при непосредственном взаимодействии I образует хим. соединения лишь с молекулами, содержащими гидроксильную группу; это взаимодействие нельзя рассматривать как кислотно-основное. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 63181.

С. Бык

68387. **Компоненты внедрения частично-изоморфных смешанных систем из фталевой кислоты и органических красителей. Линденберг** (Die Gastkomponenten von partiell-isomorphen Mischsystemen aus Phthalsäure und organischen Farbstoffen. Lindenberg Werner), Z. Naturforsch., 1956, **11b,** № 3, 151—157 (нем.)

Исследованы смешанные системы из фталевой к-ты (I) (основной компонент) и органич. красителей хим., колориметрич. и рентгенографич. методами. В системах I — метиленовый голубой и I — фуксин галогениды красителей не являются компонентами внедрения. Показано, что в смешанных системах с основной решеткой I компонентом внедрения двойного соединения (1 : 1) является фталат красителя, если молекулы красителя обладают катионным характером. Получены соединения (1 : 1): I с фталатом метиленового голубого состава $C_{32}H_{29}O_8N_3S$, т. пл. 131,5°; I с фталатом кристалл. фиолетового, $C_{41}H_{41}O_8N_3$, т. пл. 185—187°; кислый фталат кристалл. фиолетового, $C_{33}H_{35}O_4N_3$; I с фталатом малахитового зеленого, $C_{39}H_{36}O_8N_2$, т. пл. 142—144°; соединение I с фталатом малахитового зеленого (1 : 2) состава $C_{70}H_{66}O_{12}N_4$.

И. Верещетина

68388. **Данные по равновесию жидкость — жидкость для тройных систем, содержащих α-пиколин, углеводороды и воду или триэтиленгликоль, при 20°. Чарльз, Мортон** (Liquid-liquid equilibrium data for ternary systems containing α-picoline, hydrocarbons and water or triethylene glycol at 20°. Charles E. J., Morton F.), J. Appl. Chem., 1957, **7,** № 1, 39—46 (англ.)

Исследовано при 20° равновесие жидкость — жидкость в тройных системах: углеводород — α-пиколин — вода и углеводород — α-пиколин — триэтиленгликоль (углеводород: бензол; «гептан» — углеводородная фракция, кипящая в интервале 94—101°; диизобутилен; метилциклогексан). Указано на применимость триэтиленгликоля для экстракции α-пиколина из парафинов, олефинов, нафтенов или их смесей. Проведена графич. корреляция полученных равновесных данных. Рассмотрены факторы, вызывающие эффект солютропии.

С. Бык

68389. **Фазовые равновесия в системе вода — ацетальдегид — метанол. Циклис Д. С., Кофман А. М.,** Ж. физ. химии, 1957, **31,** № 1, 100—108 (рез. англ.)

Динамическим методом измерены парц. давления ацетальдегида (I), метанола (II) и воды (III) над тройными смесями этих в-в. В качестве инертного газа применялась азото-водородная смесь. Определено равновесное содержание компонентов в паре при 10, 20 и 30° и общее давление для 5 р-ров. Данные опытов выражены ур-ниями для парц. давлений (P_I, P_{II} и P_{III}. Найдено, что измеренное общее давление ниже суммы рассчитанных парц. давлений, а P_{III} — выше давления пара над чистой III. Для объяснения авторы предполагают, что I и III в паровой фазе ассоциированы: $CH_3CHO + H_2O = CH_3CHO \cdot H_2O$, а при больших конц-иях I в III $2CH_3CHO + H_2O = (CH_3CHO)_2 \cdot H_2O$. Добавка II к водн. р-ру I понижает парц. давление I, а добавка I понижает парц. давление II. В. Коган

68390 Д. **Хлористый калий как градуировочное вещество для калориметрических исследований в области температур от 12 до 300° К. Мирская Г. Г.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. н.-и. ин-т метрологии, Л., 1957

68391 Д. **Физико-химическое изучение тройной системы LiOH—H_2O_2—H_2O и синтез перекисных соединений лития. Добрынина Т. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т общ. и неорган. химии. АН СССР, М., 1957

68392 Д. **Изучение системы TiO_2 — H_2SO_4 — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O в связи с проблемой переработки титано-ниобатов Кольского полуострова. Мотов Д. Л.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т общ. и неорган. химии, АН СССР, М., 1957

68393 Д. **Физико-химические исследования систем тетрахлоридов циркония и гафния с метиловым спиртом и хлорокисью фосфора. Войтович Б. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР, Киев, 1957

См. также: Фазовые переходы 68240, 68241, 68421, 68423. Термохимия 68157. Термодинамика: газов 68292, 68303, 69273; жидк. 68293—68295; р-ров 68455, 68457. Термодинамика в геохимии 68609. Ур-ния состояния 68290. Равновесия 68462, 68467, 68468, 68567, 68573, 68574, 68577, 68584. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 68252, 69402; неорганич. 68243, 68476, 69401, 70585; органич. 68456, 68463. Приборы и методы 69224—69226, 69404. Др. вопр. 68152, 68216, 69033, 69048, 69074.

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

68394. **Свободные радикалы как промежуточные продукты при химических реакциях. Койман** (Vrije radicalen als tussenprodukten bij chemische reacties. Kooyman E. C.), Chem. weekbl., 1957, **53,** № 23, 307—310 (гол.; рез. англ.)

Популярное изложение механизмов некоторых радикальных р-ций, имеющих промышленное значение.

Х. Багдасарьян

68395. **Химия свободных органических радикалов в паровой фазе. I. Определение и реакции свободных алкильных радикалов. Де-ла-Мар, Вон** (Chemistry of organic free radicals in the vapor phase. I. Detection and reactions of free alkyl radicals. De la Mare Harold E., Vaughan William E.), J. Chem. Educ., 1957, **34,** № 1, 10—21 (англ.)

Обзор. Библ. 66 назв. Х. Багдасарьян

68396. Реакции свободных радикалов в химии углеводородов. Койман Е. С. В сб.: 4-й междунар. нефт. конгресс. 5. М., Гостоптехиздат, 1956, 229—239

Обзор. Библ. 13 назв.

68397. Обрыв цепей на умеренно-эффективных поверхностях. Болдуин (The treatment of chain termination with surfaces of intermediate efficiency. Baldwin R. R.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 10, 1337—1344 (англ.)

Путем введения ряда упрощающих преобразований в решение дифференциального ур-ния баланса активных центров при учете только линейного обрыва цепей (Семенов Н. Н., Acta phys. chim. USSR, 1943, 18, 93; Lewis, Elbe von, J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 970) получены приближенные выражения для константы скорости обрыва цепей на умеренно-активных поверхностях (т. е. в диффузионно-кинетич. области) в случае цилиндрич. и сферич. реакционных сосудов и обсуждены пределы применимости этих выражений.

Г. Королев

68398. Первый предел при реакции водород + кислород в сосудах с покрытием из хлористого калия. Болдуин (The first limit of the hydrogen + + oxygen reaction in potassium chloride-coated vessels. Baldwin R. R.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 10, 1344—1354 (англ.)

Путем применения методики, описанной ранее (РЖХим, 1956, 12406), при 500—550° измерены первые взрывные пределы (ВП) для смесей H_2 (0,07—0,28) + + O_2 (0,07—0,72) + N_2 (в скобках указаны мол. доли) в реакционных сосудах, покрытых KCl, диам. 14—51 *мм*. В предположении, что рекомбинация атомов H на поверхности KCl протекает с умеренной скоростью и что радикалы OH и O погибают на поверхности, рассчитаны величины ВП, причем вычисленные ВП отличаются от эксперим. ВП на $\leqslant 1\%$. При расчете ВП применялись выражения для констант скоростей (k) обрыва цепей в диффузионно-кинетич. области (см. пред. реф.). Определены k для следующих элементарных стадий окисления H_2: $R + H_2 = H + OH$ (или H_2O), где R = O или OH, $k_{520°} = 3{,}4 \cdot 10^{-14}$ *см³/моль сек*; $H + O_2 = OH + O$, $k_{520°} = 4{,}5 \cdot 10^{-15}$ *см³/моль сек*.

Г. Королев

68399. Скорость и механизм пиролиза некоторых насыщенных углеводородов в газовой фазе. Частный случай неопентана. Анжель, Комб, Летор, Никлоз (Vitesse et mécanisme de pyrolyse, en phase gazeuse, de quelques hydrocarbures saturés. Cas particulier du néopentane. Engel Jean, Combe André, Letort Maurice, Niclause Michel), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 4, 453—455 (франц.)

Порядок р-ции (n) пиролиза пропана, *н*-бутана, *изо*-бутана и неопентана в отсутствие следов O_2, определявшийся по влиянию начального давления p_0 на начальную скорость (v_0) р-ций, во всех случаях выше 1. Для неопентана ($n = 1{,}5$, $v_0 = 1{,}5 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-51\,500/RT)\, p_0^{3/2}$; продукты пиролиза: CH_4 и *изо*-C_4H_8) авторы предлагают цепную схему: $C_5H_{12} \rightarrow C_4H_9\cdot + CH_3\cdot$ или $C_4H_9 + C_5H_{12} \rightarrow$ *изо*-$C_4H_{10} + C_5H_{11}\cdot$ (1); $C_5H_{11}\cdot \rightarrow$ *изо*-$C_4H_8 + CH_3\cdot$ (2); $CH_3\cdot + C_5H_{12} \rightarrow CH_4 + C_5H_{11}\cdot$ (3); $2CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6$ (4), из которой получено $v_0 = k_3 (k_1/k_4)^{1/2} [C_5H_{12}]^{3/2}$. Для (1) рассчитана энергия активации 83 ± 5 *ккал/моль* и предэкспонент 10^{17} сек$^{-1}$.

А. Шилов

68400. Конкуренция радикальных реакций при хлорировании. Аккерман, Хильц, Дюсолей, Гольдфингер, Мартенс, Вандер-Аувера (Competition in atomic halogenation reactions. Ackerman M., Chiltz G., Dusoleil S., Goldfinger P., Martens G., Vander Auwera D.), Nature, 1957, 179, № 4562, 731 (англ.)

Для фотохлорирования C_2Cl_4 и дегидрохлорирования C_2Cl_5H предложен цепной механизм с участием радикалов Cl и C_2Cl_5. Экспериментально определенные константы р-ций совпали с рассчитанными. Методом прерывистого освещения определено время жизни реакционной цепи р-ции присоединения при низких т-рах. Для элементарных р-ций $2C_2Cl_5 \rightarrow C_2Cl_6 + C_2Cl_4$; $C_2Cl_5 + Cl_2 \rightarrow C_2Cl_6 + Cl$; $C_2Cl_5 \rightarrow C_2Cl_4 + Cl$ найдены выражения для $\lg k$ соответственно $-150/T + 4{,}6$; $-810/T + 7{,}2$; $-4360/T + 13{,}5$.

С. Поляк

68401. Спектроскопическое изучение дейтерообмена между декабораном и дибораном. Кауфман, Коски (Infrared study of the exchange of deuterium between decaborane and diborane. Kaufman Joyce J., Koski W. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5774—5775 (англ.)

В результате пиролиза различных дейтерозамещенных диборанов получен набор образцов дейтерозамещенных декаборанов со статистич. распределением в них атомов D. Исследуя ИК-спектры поглощения этих образцов, авторы построили калибровочные кривые зависимости интенсивности пиков поглощения, соответствующих колебаниям групп B—D и B—D—B, от содержания атомов D в этих группах. В результате сопоставления спектров поглощения D-замещенных декаборанов, полученных в р-ции дейтерообмена между B_2D_6 и декабораном, с полученными калибровочными кривыми установлено, что на D замещаются лишь концевые атомы H в декаборане, мостиковые атомы H в условиях проведения опытов (100°) на D не обмениваются.

В. Веденеев

68402. Диссоциация на свободные радикалы в жидкой фазе при высоких давлениях. Юалд (Liquid-phase free-radical dissociations at high pressure. Ewald A. H.), Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 138—143. Discuss., 144—154 (англ.)

Спектрофотометрическим методом исследованы влияние давл. до 10 000 *ата* на скорость распада в толуоле динитрила азоизомасляной к-ты (I) при 60—70° и пентафенилэтана (II) при 60°, а также диссоциация N_2O_4 в CCl_4 при 22—52° и давл. до 1500 *ата*. Разложение I и II проводилось в присутствии йода, уменьшение конц-ии которого, являющееся мерой скорости распада, определялось по изменению поглощения при 500 *мμ*. В случае N_2O_4 уменьшение конц-ии диссоциирующего соединения определялось по изменению поглощения N_2O_4 при 435 *мμ*; аналогичный метод был применен и в некоторых опытах с I (λ 280, 350 и 370 *мμ*). Повышение давления снижает скорости распада исследованных соединений, причем в случае I давление сильнее влияет на расход J_2, чем на распад I. Обсуждается механизм влияния давления на скорость распада I, II и N_2O_4.

А. Праведников

68403. Кинетика реакции между перекисью бензоила и фенолами. Баттен, Малкахи (Kinetics of the reaction between benzoyl peroxide and phenols. Batten J. J., Mulcahy M. F. R.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2948—2959 (англ.)

Определялась скорость расходования перекиси бензоила (I) в смесях с хинолом, *n*-бензохиноном (II) и *n*-метоксифенолом (III) в различных р-рителях при 80, 65°. В диоксане увеличение конц-ии II уменьшает кол-во прореагировавшей I до предельного значения, не меняющегося при дальнейшем увеличении [II] и связанного, по мнению авторов, с распадом I на радикалы. В случае хинола и III расходование I с ростом конц-ии этих в-в проходит через минимум при конц-иях ~15 *ммоль*, причем ускоряющее действие пропорционально конц-ии обоих фенолов. В бензоле, ацетофеноне и хлороформе (а также в диоксане при [III] > 16 *ммоль*) наблюдается только увеличение рас-

хода I с ростом конц-ии фенола. В этих условиях р-ция нечувствительна к добавкам ингибиторов (*п*-бензохинона, O_2, антрацена, стирола и пикриновой к-ты), скорость р-ции $d[I]/dt = k[I][Ph]$ (Ph — фенол), энергия активации равна 11 *ккал/моль*. Воздействие УФ-света не влияет на скорость р-ции, тогда как в диоксане и циклогексане скорость фотохим. р-ции превышает скорость темновой р-ции. Авторы делают вывод, что в инертных р-рителях происходит нецепная р-ция прямого взаимодействия фенола с молекулой перекиси, связанная, по-видимому, с образованием водородной связи между фенолом и O карбонильной группы. В реакционноспособных р-рителях эта р-ция конкурирует с ингибирующим действием фенола на индуцированный цепной распад перекиси. З. Майзус

68404. Влияние строения фенолов на их реакцию с перекисью бензоила. Баттен (Structural effects in rhe reaction between benzoyl peroxide and phenols. Batten J. J.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2959—2966 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (см. пред. реф.) изучалась кинетика р-ции перекиси бензоила (I) с 1-нафтолом, *п*- и *о*-оксифенолом; 2,4,6-триметилфенолом, *п*-хлорфенолом, фенолом и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом при 80°. В инертных р-рителях (бензол, ацетофенон, хлороформ) кол-во прореагировавшей I растет с увеличением начальной конц-ии фенола до полного израсходования I. В диоксане наблюдается снижение скорости расходования I за счет ингибирования цепного распада I при малых конц-иях фенолов и увеличение расхода I в результате прямой р-ции I с фенолами при больших конц-иях последних. Скорость обоих процессов зависит от строения фенола, причем фенолы, являющиеся сильными ингибиторами цепного распада I, оказываются наиболее реакционноспособными и в прямой р-ции с I. Различия в реакционной способности фенолов разного строения в этих системах авторы связывают с их крит. окислительными потенциалами (РЖХим, 1954, 28428), т. е. с силой связи O—H в феноле. Авторы считают, что стадией, определяющей скорость прямой р-ции, является р-ция: $ArOH + PhCOOOCOPh \rightarrow ArO + PhCOOH + OCOPh$, где Ph — фенол. З. Майзус

68405. О процессах самоокисления в растворах гипохлорита. Флис И. Е., Бынясва М. К., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 3, 339—345

Исследована кинетика самоокисления HClO в забуференных (смесь одно- и двузамещ. фосфатов) р-рах при 10—50° и постоянной начальной конц-ии активного хлора в области pH 6—8. Максимум скорости при всех изученных т-рах соответствует pH 7—7,4. В. Маркович

68406. Изучение кинетики изотопного обмена центральным атомом в системе $н$-C_3H_7HgBr — Hg^*Br_2 — спирт. Синотова Е. Н., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 5, 1205—1208

Изучена кинетика изотопного обмена центральным атомом Hg между $н$-C_3H_7HgBr и $Hg^{203}Br_2$ в спирт. р-ре при 80—110°. Р-ция следует 2-му порядку, константа скорости при 100° равна $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ *л/моль час*, энергия активации $\sim 20\,000$ *кал/моль*. См. также РЖХим, 1957, 44083. Г. Королев

68407. Селективная сольватация и диэлектрическое насыщение в реакциях с обменом электрона. Эймис (Selective solvation and dielectric saturation as related to electron exchange reactions. Amis Edward S.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 880—881 (англ.)

Предлагается теоретич. интерпретация опытов по изотопному обмену ионов Np (5+) → Np (6+) в бинарных р-рителях различного состава (РЖХим, 1956, 25028). Независимость константы скорости обмена от диэлектрич. проницаемости р-ра в широких пределах можно объяснить тем, что активированный комплекс в р-ции обмена состоит из двух ионов и молекул р-рителя с более высокой диэлектрич. проницаемостью (селективная сольватация). При этом следует предположить, что вблизи ионов мол. диполи полностью ориентированы. Е. Никитин

68408. О скорости гидролиза моноглицеридов. Молчанов И. В., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 14, 103—108

Полнота гидролиза (КР) моноглицеридов жирных к-т, определяется ур-нием $КР = [КР]_p(1 - \exp[-k\tau/[КР]_p])$ ($[КР]_p$ — равновесная полнота гидролиза, k — константа скорости гидролиза). Отмечена неточность определения полноты гидролиза как отношения кислотного числа пробы к числу нейтр-ции, особенно для гидролиза моноглицеридов. В. Струнин

68409. Кинетика темнового автоокисления бензальдегида и сульфита натрия. Шваб, Штромейер (Zur Kinetik der Autoxydation von Benzaldehyd bzw. Natriumsulfit im Dunkeln. Schwab G.-M., Strohmeyer M.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 7, № 3-4, 132—157 (нем.)

Скорость автоокисления бензальдегида при 40°, измерявшаяся по поглощению O_2, уменьшается в присутствии воды и растет до некоторого предельного значения с увеличением добавки р-ра $CuSO_4$. Добавки 10%-ного р-ра поливинилового спирта (I) к бензальдегиду, содержащему $< 4 \cdot 10^{-2}$ *мг* Cu^{2+}, ускоряют р-цию и тормозят ее при больших конц-иях Cu^{2+}. Аналогичное ускоряющее действие ионов Cu^{2+} наблюдается при окислении 0,906 *M* р-ра Na_2SO_3. В этом случае р-ция ускоряется при разбавлении водой и полностью тормозится динатриевой солью этилендиаминотетрауксусной к-ты. В р-рах 0,37—0,55 *M* р-ция нулевого порядка, при увеличении конц-ии Na_2SO_3 скорость р-ции уменьшается. Добавки I, в отличие от окисления бензальдегида, замедляют р-цию в р-рах, содержащих $< 4 \cdot 10^{-2}$ *мг* Cu^{2+} и ускоряют ее при больших конц-иях Cu^{2+}. Авторы предлагают цепной механизм р-ции, объясняющий наблюдающиеся закономерности. Торможение добавками I связывается с комплексообразованием между I и Cu^{2+}, а катализирующее действие I — с возникновением новой цепи при его р-ции с ион-радикалом SO_3' (или $C_6H_5C'O$). З. Майзус

68410. Влияние атомов галогенов на реакционную способность других атомов галогенов в той же молекуле. VII. Реакция бромистых β-галоидэтилов с гидроокисью натрия. Хайн, Лангфорд (The effect of halogen atoms on the reactivity of other halogen atoms in the same molecule. VII. The reaction of β-haloethyl bromides with sodium hydroxide. Hine Jack, Langford Paul B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 5002—5004 (англ.)

Кинетика р-ции FCH_2CH_2Br (I), $ClCH_2CH_2Br$ (II), $BrCH_2CH_2Br$ (III) с NaOH в 50%-ном водн. диоксане измерялась по уменьшении конц-ии NaOH. Для II и III идет в основном р-ция отщепления ($E2$) $XCH_2CH_2Br \rightarrow XCH{=}CH_2$, а для I — р-ция замещения (S_N 2): $I \rightarrow FCH_2CH_2OH \rightarrow CH_2$—$CH_2$ (с мостиком). Из значений констант скоростей р-ций II и III при 30 и 70° и для I при 50 и 70° рассчитаны теплоты активации в *ккал/моль* (1-я цифра) и энтропии активации в энтр. ед.: для III 20,2 ± 0,5; —7,8 ± 1,7; II 20,1 ± 0,3; —9,0 ± 1,0; I 21,1 ± 2; —13,2 ± 6,0. Уменьшение скорости р-ции E2 от III к I связывается с уменьшением в этом ряду кислотности β-атома H. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 37503. А. Шилов

68411. Эффект изотопного замещения в бромводородных пламенах. Гилберт, Олтман (Effect of isotopic substitution in hydrogen bromine flames. Gilbert Mitchell, Altman Davis), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 377—378 (англ.)

Из кинетич. ур-ний цепного механизма р-ций H_2+Br_2 в приближении метода стационарности следует, что отношение скоростей пламен U (Br_2+H_2) и U (Br_2+D_2) равно корню квадратному из отношения констант скоростей р-ций $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$ (k_H) и $Br + D_2 \rightarrow$ $\rightarrow DBr + D$ (k_D). Расчет на основе теории абс. скоростей р-ций дает для $(k_H / k_D)^{1/2}$ величину 1,65 в хорошем согласии с опытной величиной U $(Br_2 + H_2)/U(Br_2+D_2)$, равной 1,55—1,59. В. Веденеев

68412. К вопросу о методе определения турбулентной скорости распространения пламени. Власов К. П., Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 2, 338—344

Из различных методов фиксирования поверхности воспламенения в стационарном турбулентном пламени автор считает наиболее подходящим метод регистрации ионизационного тока (ИТ). Для получения распределения ИТ по сечению пламени применялось быстрое траверсирование ионизационным датчиком факела пламени, с осциллографич. записью ИТ. Приводится соотношение для турбулентной скорости горения $u_т = Aw'^m u_н^n$, где w' — пульсационная скорость потока, $u_н$ — нормальная скорость пламени. При $w' \gg u_н$ и $l \gg \delta_н$ m 0,7—0,8 и n 0,3—0,2, (l — масштаб турбулентности, $\delta_н$ — ширина зоны ламинарного пламени). А. Соколик

68413. Объемная скорость пламени и объемная скорость тепловыделения — характеристики турбулентного горения. Саймон, Уагнер (Characterization of turbulent combustion by flame space and space heating rates. Propane-oxygen-nitrogen flames. Simon Dorothy M., Wagner Paul), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 1, 129—133 (англ.)

Объемная скорость тепловыделения (энергия, выделенная единицей объема пламени в единицу времени) и объемная скорость пламени (кол-во свежей смеси, сгорающей в единице объема турбулентного пламени за 1 сек.) исследовались для пропано-воздушных смесей на горелке при давлении среды 1 *ата*. Объем, занимаемый пламенем, определялся фотографически. Теплота, выделявшаяся в зоне горения, вычислялась из газового анализа продуктов. Из эксперим. данных определено, что объемная скорость пламени в пределах точности эксперимента (± 10%) не зависит от скорости потока смеси пропана с воздухом, обратно пропорциональна диаметру горелки и прямо пропорциональна скорости ламинарного горения. Скорость объемного тепловыделения (ΔH_z) турбулентного пламени пропорциональна калорийности смеси, скорости ламинарного горения и обратно пропорциональна диаметру горелки. Отмечается, что в камерах сгорания с турбулентным горением уменьшение масштаба турбулентности увеличивает объемную скорость тепловыделения. С. Зайцев

68414. Эксперименты по механизму срыва пламени за плохо обтекаемыми телами. Зукоский, Марбл (Experiments concerning the mechanism of flame blowoff from bluff bodies. Zukoski Edward E., Marble Frank E.), Proc. Gas Dynam. Sympos. Aerothermochem., 1955, Evanston, Ill., 1956, 205—210 (англ.)

Экспериментально определялись газодинамич. и хим. параметры, влияющие на пределы срыва за стабилизаторами в виде плохо обтекаемых тел. Использовались бензо-воздушные смеси разного состава при скоростях потока $V = 30$—210 *м/сек*. Длина зоны рециркуляции для стержневого стабилизатора $L \sim D^{1/2}$ причем $L/D^{1/2}$ слабо возрастает с увеличением V; для цилиндра с конич. вершиной $L \sim D$ (D — диаметр стержня или цилиндра соответственно) и не зависит от V и т-ры потока при Re 10^4—10^5. Т-ра в следе, измеренная методом обращения линии Na, постоянна по длине следа, близка к т-ре полного сгорания и не зависит от V и геометрии стабилизатора. Пределы срыва определяются временем смешения свежего газа с продуктами горения на границе рециркуляционной зоны. В. Басевич

68415. О точности определения изменения плотности в детонационной волне в газах методом поглощения рентгеновских лучей. Дафф, Найт (Precision flash X-ray determination of density ratio in gaseous detonations. Duff Russell E., Knight Herbert T.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 6, 1301 (англ.)

Изменения плотности ρ/ρ_0 в детонационной волне, измеренные методом поглощения рентгеновских лучей в смесях C_2H_2-O_2, разб. Kr, сопоставлены с вычисленными для равновесной точки Чепмена — Жуге, для замороженных равновесий хим. р-ции и хим. р-ции вместе с распределением по внутренним степеням свободы (вибрационным и ротационным). Для смеси $0{,}3\,C_2H_2 + 0{,}3\,O_2 + 0{,}4\,Kr$, измеренное $\rho/\rho_0 = 1{,}66$ меньше, чем в точке Чепмена — Жуге (1,792), и близко к вычисленному при замороженном равновесии хим. р-ции и распределении по вибрационным степеням свободы (1,653). Для бедной смеси $0{,}2\,C_2H_2 + 0{,}45\,O_2 +$ $+ 0{,}33\,Kr$ измеренное в достаточно длинной трубке $\rho/\rho_0 = 1{,}66$ меньше равновесного (1,829) и совпадает с вычисленным для замороженного равновесия хим. р-ции и вибрационной энергии. А. Соколик

68416. Некоторые направления в современном развитии физики горения топлива. Тринг (Some recent developments in the physics of fuel combustion. Thring M. W.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 3, 89—97 (англ.)

Обзор современных работ по горению топлива в индустриальных печах главным образом по вопросам моделирования и аэродинамики смешения. Библ. 21 назв. В. Басевич

68417. Характеристики горения при стабилизаторах типа препятствия, расположенных в диффузорах реактивного двигателя. Френч (Combustion performance of baffletype flameholders located in jet engine diffusers. French Edward P.), Proc. Gas Dynam. Sympos. Aerothermochem., 1955, Evanston, III, 1956, 233—241 (англ.)

Теоретическое исследование возможности размещения стабилизатора в диффузоре реактивного двигателя с оценкой влияния такого размещения на пределы стабильного горения, полноту сгорания, гидравлич. потери, расход топлива, длину и вес двигателя и дальность полета. Расчеты показывают возможность повышения дальности полета на 8,2%, однако при этом пределы горения существенно сужаются. В. Б.

68418. Сжимаемости твердых веществ и влияние инертных добавок на скорость детонации конденсированных ВВ. Кук (Compressibilities of solids and the influence of inert additives on detonation velocity in solid explosives. Cook Melvin A.), Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 203—211. Discuss., 212—226 (англ.)

Предлагается метод расчета скоростей детонации конденсированных ВВ с инертными добавками, использующий эмпирич. ур-ние состояния $pv = nRT +$ $+ \alpha(v)p$ (1), ур-ния гидродинамики и величины коволюма для детонации чистых ВВ. Выведены ур-ния для расчета коволюма примесей. Параметры в ур-нии сжимаемости инертных в-в находятся в хорошем согласии с данными Бриджмена (Bridgman. The physics

of high pressures. New York, MacMillan Co., 1951), а вычисленное общее сжатие согласуется с измеренным ранее (РЖХим, 1956, 21910) до давл. $\sim 3 \cdot 10^5$ *атм*. Величины скоростей детонации для гексогена, ТНТ и пентолита, полученные расчетным путем, согласуются с опытными данными. Увеличение внутренней энергии благодаря сжатию составляет для указанных в-в $\sim$200 *ккал/г*. Показано, что ур-ние (1) может быть применено для указанных в-в в широком диапазоне давлений. А. Борисов

68419. Инициирование взрыва в кристаллах гремучей ртути. Сингх (Initiation of explosion in crystals of mercury fulminate. Singh Kartar), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 12, 1623—1625 (англ.)

С помощью оптич. микроскопа изучено термич. разложение кристаллов гремучей ртути. Кристаллы толщиной $< 23\ \mu$ разлагаются при 170° без взрыва. Этот результат согласуется с теоретич. расчетами. Быстрое разложение при 160° вызывает появление равномерно удаленных друг от друга трещин, проходящих параллельно определенным граням, преимущественно (010) и (100). При 80° разложение протекает медленно, распространяясь по фигурам роста, а при их отсутствии — по местам нарушений или дислокаций в кристалле. Растрескивание кристаллов объясняется тем, что при нагревании происходит миграция дислокаций к определенным кристаллографич. плоскостям, где при этом начинается рост новой фазы, отличающейся от исходной фазы более высоким уд. объемом. И. Третьяков

68420. Обзор топокинетических уравнений и их применимости к кинетике термического распада твердых веществ. Белькевич П. И. Сб. науч. работ. Ин-т химии АН БССР, 1956, вып. 5 (1), 21—35

На примере данных автора рассматривается применимость некоторых топокинетич. ур-ний к изучению термич. распада твердых в-в. Указывается, что для описания кинетики ряда р-ций распада твердых в-в наиболее пригодно выведенное автором ур-ние: $1/(1-\alpha)^{\mu} - 1 = kt^n$, где α — доля прореагировавшего в-ва; μ, k — постоянные. Л. Березкина

68421. Дисперсность твердых фаз в связи с кинетикой их образования. Ерофеев Б. В., Сб. научн. работ. Ин-т химии АН БССР, 1956, вып. 5 (1), 13—20

Теоретически рассмотрена зависимость дисперсности (Д) продукта твердофазной р-ции от кинетич. характеристик процесса его образования. Показано, что Д продукта р-ции возрастает при увеличении скорости возникновения ядер и уменьшается при увеличении скорости роста отдельного ядра. При изменении формы поверхности ядер от плоской к цилиндрической и далее к сферич. зависимость Д от скорости возникновения ядер усиливается, а зависимость ее от скорости роста отдельного ядра ослабевает. При увеличении числа стадий в процессе возникновения ядра зависимость Д от скорости возникновения ядер становится менее существенной, а зависимость ее от скорости роста отдельного ядра сохраняется. Л. Березкина

68422. Кинетика термического разложения карбоната магния и величина поверхности твердого продукта реакции (MgO). I. Кинетика термического разложения карбонатов магния $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ и $MgCO_3 \cdot 4H_2O$. Ерофеев Б. В., Протащик В. А., Сб. научн. работ. Ин-т химии АН БССР, 1956, вып. 5 (1), 58—74

Показано, что при 403,4° кинетика термич. распада двух препаратов карбоната магния, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (I) и $MgCO_3 \cdot 4H_2O$ (II), удовлетворительно описывается топокинетич. ур-нием (Белькевич П. И., Ерофеев Б. В., Изв. АН БССР, 1952, № 4) $1/(\alpha/-\alpha)^s - 1 = kt^n$, где $n = 4$; $s = 1{,}5$ для I и $s = 4$ для II. Л. Березкина

68423. Зависимость скорости от глубины превращения в топохимических реакциях на примере полиморфных превращений азотнокислого аммония. Ерофеев Б. В., Мицкевич Н. И., Сб. научн. работ. Ин-т химии АН БССР, 1956, вып. 5 (1), 3—12

Показано, что ур-ние $d\alpha / dt = k(1-\alpha)^{2/3} \cdot \alpha^{2/3}$ (1) (α — доля прореагировавшего в-ва, k — постоянная) неприменимо к описанию полиморфных превращений NH_4NO_3. Выведено приближенное ур-ние типа $d\alpha/dt = k\alpha^x(1-\alpha)^y$ (2), где значения показателей x и y зависят от величины n в топокинетич. ур-нии $\alpha = 1 - e^{-kt^n}$. Показано, что в общем случае ур-ние (1) должно быть заменено ур-нием (2). Л. Березкина

68424. Механизм и кинетика взаимодействия двуокиси углерода с коксом. Чуханов З. Ф. В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 240—254

На основании собственных и чужих работ рассматриваются механизм и кинетика взаимодействия CO_2 с коксом (I). Показано, что в условиях работы промышленных печей (т-ра $< 2000°$) взаимодействие CO_2 с I почти всегда протекает в кинетич. области. Суммарная скорость р-ции в этой области лимитируется как скоростью хим. р-ции на внешней поверхности частиц I, так и диффузией CO_2 в поры I, причем конц-ия CO_2 в центре частиц I близка к нулю. Л. Березкина

68425. О механизме восстановления окислов циркония и титана гидридом кальция. Меерсон Г. А., Колчин О. П., Атомн. энергия, 1957, 2, № 3, 253—259

На примере р-ций восстановления окислов Zr и Ti рассмотрены теоретич. основы процесса восстановления химически прочных окислов металлов гидридом Ca (I). Вопреки распространенному мнению, что высокая восстановительная активность I объясняется действием выделяющегося при его диссоциации атомарного H, показано, что основным восстановителем является Ca, образующийся при диссоциации I; при т-рах $\geqslant 1000°$ Ca взаимодействует с окислами не только в жидком, но и в парообразном состоянии. Л. Березкина

68426. Избирательное окисление при нагревании тонких пленок α-латуни. Такахаси, Михама (Oxydation selective due au chauffage des films minces de laiton α. Takahashi N., Mihama K.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 7-8, 633—638, Discuss., 638 (франц.)

Проведено электронографич. и электронномикроскопич. исследование окисления тонких монокристаллич. пленок α-латуни, полученных последовательным напылением меди и цинка в вакууме на поверхность NaCl (с последующим растворением NaCl в воде). В этих пленках плоскость (100) α-латуни параллельна грани (100) NaCl. Найдено, что Cu_2O часто образуется на поверхности пленок уже при растворении NaCl в воде, а также при нагревании до т-р $< 300°$ в самом электронном микроскопе. При этом возможны следующие ориентации пленки Cu_2O относительно поверхности α-латуни: $(001)_{Cu_2O} \parallel (001)_\alpha$ и $[010]_{Cu_2O} \parallel [010]_\alpha$; $(111)_{Cu_2O} \parallel (001)_\alpha$ и $[1\bar{1}0]_{Cu_2O} \parallel [110]_\alpha$; $(111)_{Cu_2O} \parallel (001)_\alpha$ и $[1\bar{1}0]_{Cu_2O} \parallel [110]_\alpha$. Монокристаллич. пленка ZnO образуется при нагревании α-латуни до т-р $> 450°$, причем возможны две ориентации: $(0001)_{ZnO} \parallel (001)$ и $[11\bar{2}0]_{ZnO} \parallel [1\bar{1}0]_\alpha$; или $(0001)_{ZnO} \parallel (001)_\alpha$ и $[11\bar{2}0]_{ZnO} \parallel [110]_\alpha$. При 600° замечено образование нового неизвестного соединения. Авторы считают, что при малых давлениях O_2 и т-рах много меньших, чем т-ра плавления Zn, поверхность α-латуни обогащается атомами Cu, что благоприятствует образо-

ванию Cu_2O; при т-рах $\sim 419°$ атомы Zn становятся более подвижными и легко перемещаются к поверхностному слою, восстанавливая Cu_2O. В. Вассерберг

68427. **О зависимости электропроводности окисных катализаторов от хемосорбции газов, являющихся акцепторами или донорами электронов. Хауффе, Микус, Шлоссер** (Über die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit oxydischer Katalysatoren von elektronenaufnehmenden und -abgebenden Gasen. Hauffe K., Micus G., Schlosser E.-G.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 1, 163—173 (нем.)

Исходя из основных положений контактной теории хемосорбции, авторы выводят приближенные ур-ния для зависимости изменения поверхностной проводимости *n*- и *p*-полупроводников от давления газов, хемосорбция которых сопровождается электронными переходами между молекулами газа и поверхностью полупроводника. Рассмотрены случаи изменения знака носителей тока и увеличения и уменьшения их конц-ии в приповерхностном слое полупроводника при хемосорбции и хемосорбция на полупроводнике с собственной проводимостью. Определены изменения электропроводности NiO при повышении давления хемосорбируемых O_2, SO_2 и NH_3 при средних т-рах (300—400°); результаты подтверждают выведенные ур-ния. М. Сахаров

68428. **Электропроводность и каталитическая активность окисных полупроводниковых катализаторов. Белянский, Дерень, Габер** (Electric conductivity and catalytic activity of semiconducting oxide catalysts. Bielański A., Dereń J., Haber J.), Nature, 1957, 179, № 4561, 668—669 (англ.)

Изложение содержания ранее опубликованных работ авторов (см. РЖХим, 1956, 28534; 39075; 1957, 22434, 53997). А. Ш.

68429. **О дублетном механизме мультиплетной теории и принципе детального равновесия. Ерофеев Б. В.** В сб.: Поверхностные хим. соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., МГУ, 1957, 324—328

Указано, что дублетная схема мультиплетной теории катализа согласуется с принципом детального равновесия не только, если принять квадрупольную модель А. А. Баландина (РЖХим, 1956, 433), но и в предположении, что прямая и обратная р-ции идут на одном и том же дублете катализатора. Такая возможность, по мнению автора, подтверждается относительно небольшими величинами деформации валентных углов при адсорбции молекул субстрата и продуктов р-ции на одних и тех же дублетах. С. Киперман

68430. **К вопросу о понятии «области миграции» в теории активных ансамблей. Полторак О. М.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 1, 188—194 (рез. англ.)

Указывается, что при малых степенях заполнения поверхности носителя адсорбированным в-вом термодинамически равновесное распределение в-ва на энергетически неоднородной поверхности практически недостижимо, а устойчивое распределение с достаточной точностью может быть описано законом Пуассона. Полученные результаты использованы для обоснования теории активных ансамблей. По мнению автора, математич. и каталитич. аспекты теории не изменяются при переходе от рассмотрения замкнутых «областей миграции» на поверхности носителя к закону «практически устойчивого» распределения в-ва на энергетически неоднородной поверхности. М. Сахаров

68431. **Применение метода сопряжения реакций для сравнений кинетических констант в гетерогенном катализе. Вокье, Юнгерс** (Utilisation de la méthode de conjonction des réactions pour la comparaison des constantes cinétiques en catalyse hétérogène. Wauquier Jean-Pierre, Jungers Joseph-Charles), C. r. Acad. sci., 1956, 243, № 22, 1766—1768 (франц.)

В автоклаве над скелетным Ni-катализатором изучено одновременное гидрирование смесей, содержащих толуол (I), этилбензол (II), *о*-крезол (III), *м*-крезол (IV), *п*-крезол (V), изопропилбензол (VI), тетралин (VII) и бензол (VIII) в следующих сочетаниях: I + V, II + V, II + VI, V + VII, V + VI, V + III, VI + VII, III + IV, III + VIII, VII + VIII и III + + IV + V. Для каждого из компонентов бинарных или тройных смесей измерена относительная реакционная способность (A_i), определяемая как произведение константы скорости гидрирования соответствующего в-ва на его адсорбционный коэф. Найдено, что отношение реакционных способностей любой пары в-в можно рассчитать, зная относительную реакционную способность каждого из этих в-в по отношению к третьему в-ву, напр. $A_I/A_{II} = A_I/A_{III} : A_{II}/A_{III}$. В. Вассерберг

68432. **Влияние внутренней диффузии на протекание гетерогенной каталитической реакции, тормозимой продуктом. Чередниченко В. М., Темкин М. И.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 1, 157—164

Для гетерог. каталитич. р-ции, тормозимой продуктом, протекающей вдали от равновесия на сферич. зернах катализатора с диаметром *a*, в области, переходной между кинетич. и внутренне-диффузионной, выведено ур-ние $dC/d\tau = (4\pi a^3 kn/3c_a)\cdot[1 - (ka^2/15D^* c_a^2)]$, где $dC/d\tau$ — скорость р-ции в расчете на единицу объема слоя, c_a — конц-ия продукта р-ции на поверхности катализатора, k — константа, n — число зерен катализатора, D^* — эффективный коэф. диффузии. Р-ция протекает в кинетич. области, если $(ka^2/15D^* c_a^2) \ll 1$. Для обратимой р-ции, протекающей на пористых зернах бесконечных размеров во внутренне-диффузионной области, при торможении прямой р-ции продуктом и независимости обратной р-ции от конц-ии продукта, получено ур-ние $dC/d\tau = sn\sqrt{2k_1 D^* [\ln(C_{\text{равн}}/C_{\text{вых}}) - (1 - C_{\text{вых}}/C_{\text{равн}})]}$, где k_1 — константа, пропорциональная константе скорости прямой р-ции, s — площадь внешней поверхности зерна, $C_{\text{вых}}$ и $C_{\text{равн}}$ — конц-ии продукта у поверхности (в последнем по ходу газа слое катализатора) и равновесная. Если же скорость обратной р-ции пропорциональна конц-ии продукта, то $dC/d\tau = sn\sqrt{k_1 D^* [(C_{\text{пов}}/C_{\text{равн}})^2 - \ln(C_{\text{пов}}/C_{\text{равн}})^2 - 1]}$. С. Киперман

68433. **К вопросу о каталитических реакциях разложения частично дейтерированных этиловых спиртов. Шваб, Вандингер** (Zur Kenntnis der katalytischen Zerfallsreaktionen partiell deuterierter Äthylalkohole. Schwab G.-M., Wandinger L.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 8, 929—938 (нем.)

Для выяснения механизма дегидрирования и дегидратации C_2H_5OH применен изотопный метод исследования с использованием в качестве частично дейтерированных спиртов смесей 96% CH_3CD_2OH + 4% CH_3CH_2OH (смесь А) и 33,65% CH_3CH_2OD + 66,35% CH_3CH_2OH. Водород, образующийся при дегидрировании указанных смесей на Cu, и C_2H_4, образующийся при дегидратации смеси А на Al_2O_3, подвергались масс-спектрометрич. анализу. Изотопный состав образовавшегося H_2 свидетельствует, по мнению авторов, что при дегидрировании имеет место параллельное протекание двух элементарных р-ций с образованием молекул H_2 по одной из них из атомов Н метиленовой и гидроксильных групп молекулы спирта, а по другой — из атомов Н метиленовой и метильной группы. Полученные результаты свидетельствуют также о том, что протекающая в условиях дегидрирования р-ция изотопного обмена H_2 достигает равновесия.

Изотопный состав образующихся при дегидратации смеси А молекул C_2H_4 указывает, по мнению авторов, на протекание на Al_2O_3 H — D-обмена между C_2H_4 и H_2O. М. Сахаров

68434. **Кинетика каталитического гидрирования бензола на нанесенных никелевом и окисно-никелевом катализаторах. Мотар, Бурке, Каньяр, Бекман** (The kinetics of the catalytic hydrogenation of benzene on supported nickel and nickel oxide catalysts. Motard R. L., Burke R. F., Canjar L. N., Beckmann R. B.), J. Appl. Chem., 1957, **7**, № 1, 1—14 (англ.)

В дифференциальном реакторе специальной конструкции с кипящим слоем катализатора при 150—275° и давл. 1—7 атм. изучено гидрирование C_6H_6 в присутствии Ni или окиси никеля, нанесенных на силикагель. Найдено выражение для скорости р-ции (r) $r = k_e K^3_{H_2} K_B P^3_{H_2} P_B / (1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_B P_B)^4$, где k_e — константа скорости, K_{H_2} и K_B — константы адсорбционного равновесия, P_{H_2} и P_B — парциальные давления, соответственно, H_2 и C_6H_6. При 170° Ni_2O_3 оказалась более активной, чем Ni. Наблюдалась постепенная дезактивация катализаторов, связанная, по мнению авторов, с капиллярной конденсацией в порах. Значения K_{H_2} и K_B уменьшаются с повышением т-ры. Энергия активации (кал/моль) в присутствии Ni равна 4796, в присутствии Ni_2O_3 10090—20830. Определены энтропия активации, энтальпия и энтропия адсорбции H_2 и C_6H_6. С. Киперман

68435. **Парофазный гидролиз хлорбензола. VII. О некоторых фосфатных катализаторах. Тиба** (クロルベンゼンの氣相加水分解の研究．(第7報)．燐酸鹽觸媒について． 千葉善睦)，有機合成化學協會誌，Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, **13**, № 1, 23—28 (японск.)

Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 34029.

68436. **Парофазная этерификация уксусной кислоты и диэтилового эфира на окисных контактах. Юн-Пин К.** В сб.: Поверхностные хим. соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., МГУ, 1957, 333—340

Краткое сообщение о результатах изучения этерификации уксусной к-ты и диэтилового эфира при 300—375° на окиси алюминия (К-I) и на алюмосиликатных катализаторах, содержащих 16% Al_2O_3 (К-II) или 30% Al_2O_3 (К-III). Выход уксусно-этилового эфира (I) проходит через максимум при 338° и при дальнейшем повышении т-ры снижается за счет частичного разложения I. При 310° кол-во I в присутствии К-I вначале монотонно возрастает со временем, оставаясь затем неизменным, в присутствии К-III проходит через резкий максимум, в присутствии К-II — через менее отчетливый максимум; подъем кривых до достижения максимума или точки перегиба наиболее резок в присутствии К-III, наименее резок в присутствии К-I. Кривая выхода **I** при 310° на К-III, отравленном ионами Na, приближается к кривой выхода на К-I. По мнению автора, результаты показывают, что р-ция идет как на кислотных центрах алюмосиликатов, так и на свободной окиси алюминия >Al—OH, причем диэтиловый эфир образует с поверхностными OH-группами катализатора поверхностное соединение типа >Al—O—C_2H_5. С. Киперман

68437. **Влияние органических сернистых соединений на процесс синтеза над железными катализаторами. Сообщение 1. Рапопорт И. Б., Музовская О. А.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 2, 18—24

Показано, что органич. сернистые соединения, содержащиеся в газе синтеза на основе CO и H_2, в кол-ве до 50 *мг/м*³ не снижают активности железо-медных катализаторов (К), восстановленных при низких т-рах и работающих при давл. 1 и 10 *атм*, т-ре 225° и объемной скорости 80. К взаимодействуют с органич. сернистыми соединениями, разлагая их с образованием сернистых соединений металлов. В верхнем слое К удерживается 51—80% всей поглощенной серы, в среднем слое 4—25%, в нижнем 1,5—8%; сернистых соединений в жидких продуктах синтеза не обнаружено. С. Киперман

68438. **Заметка о применении триалкилтиофосфатов как дегидратационных катализаторов. Трухлик, Машек** (Príspevok k použitiu trialkyltiofosfátov ako dehydratačných katalyzátorov. Truchlík Š., Mašek J.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 9, 589—592 (словацк.; рез. русск., нем.)

Показано, что триалкилтиофосфаты катализируют р-цию синтеза N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина из гидрохинона и анилина. А. Ш.

68439 Д. **Исследование физико-химических свойств природных и синтетических металлосиликатных контактов, применяемых в очистке и крекинге нефтепродуктов. Зульфугаров З. Г.** Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т нефти АН СССР, Баку, 1957

См. также: Реакционная способность и строение 68152, 68154—68158, 68175, 68216, 68674, 68677, 68698—68703, 68707, 68708, 68710, 68715, 68716, 68721. Кинетика и механизмы р-ций 68440, 68441, 68444, 68480, 68704—68706, 68711—68714, 68717, 68720, 68725, 68726, 68734, 69059, 69062, 69074, 70686

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

68440. **О взаимодействии диазометана с органическими соединениями на свету. II. Мервейн, Дисселькёттер, Раппен, Ринтелен, Влуд** (Über die Einwirkung von Diazomethan auf organische Verbindungen im Licht. II. Meerwein Hans, Disselnkötter Hans, Rappen Friedrich, Rintelen Harald v., Vloed Herman van de), Liebigs Ann. Chem., 1957, **604**, № 1—3, 151—167 (нем.)

Изучены продукты фотохим. р-ции разных органич. в-в с диазометаном (I) под действием солнечного света и Hg-лампы. При облучении смеси I с ацетоном получены метилэтиленоксид и $CH_3COC_2H_5$; с метилэтилкетоном — 1-этил-1-метилэтиленоксид, $C_2H_5COC_2H_5$ и $CH_3COCH_2C_2H_5$; с метиловым эфиром муравьиной к-ты — метоксиэтиленоксид, метоксиацетальдегид (быстро реагирующий далее с I с образованием метоксиацетона) и 2,4-диметокси-1,3-диоксолан; с метиловым эфиром уксусной к-ты — метоксипропиленоксид, метоксиацетон, метиловый эфир пропионовой к-ты и 2,4-диметил-2,4-диметокси-1,3-диоксолан; с бензолом — циклогептатриен и норкарадиен (до 79% от теоретического на солнечном свету и до 26% на Hg-лампе); с хлорбензолом — хлорциклогептатриен (54%), бензилхлорид (30%) и хлортолуолы (16%); с анизолом — метоксициклогептатриен (до 45% от теоретич.) и метиловые эфиры *о*-, *м*- и *п*-крезола в равных кол-вах. Скорость р-ции для всех ароматич. соединений приблизительно одинакова. Авторы считают, что стадией, лимитирующей скорость р-ции, является фотолитич. распад I на N_2 и метилен, который реагирует далее, по-видимому, как бирадикал. Карбонильные соединения преимущественно реагируют непосредственно с I. Сообщение I см. Ber. dtsch. chem. ges., 1942, **75**, 1610. А. Ревзин

68441. Исследование радиационной химии урана. I. Окисление сульфата четырехвалентного урана рентгеновскими и γ-лучами. Хайсинский (Recherches radiochimiques sur l'uranium. I. Oxydation du sulfate uraneux par les rayons γ et X. Haïssinsky M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 11-12, 970—978 (франц.)

Изучалось окисление $U(SO_4)_2$ в водн. р-рах под действием γ-лучей Co^{60} и рентгеновских лучей с энергией 30 *кв*. Выход окисления в дегазированном р-ре в 3 н. H_2SO_4 возрастает при увеличении конц-ии $U(SO_4)_2$ от 1,1 в $5 \cdot 10^{-4} M$ р-ре до 2,05 в $5 \cdot 10^{-2}$ *M*; при мощности дозы $(0{,}33-6{,}4) \cdot 10^{18}$ *эв/мл час* $G(H_2)$ практически равен $G(U(6+))$. H_2O_2 и O_2 не образуются. Добавление малых кол-в UO_2SO_2 не влияет на $G(U(6+))$. В присутствии O_2 выход окисления в 3 н. H_2SO_4 возрастает от 8,0 в $5 \cdot 10^{-4}$ *M* р-ре до 13,6 в 0,01 *M* р-ре. $G(U(6+))$ падает с увеличением дозы, если кол-во O_2 ограничено. При барботировании O_2 $G(U(6+))$ не изменяется с дозой. Обнаружен небольшой последующий эффект окисления. Автор считает, что окисление идет по цепному механизму с участием радикалов OH и HO_2 и соединения $U(5+)$. Выведенные кинетич. ур-ния хорошо согласуются с опытными данными.

Л. Бугаенко

68442. Прямое и косвенное действие ионизирующих излучений на водные растворы. I. Изучение прямого действия на хлорную кислоту. II. Изучение косвенного действия на фосфористую кислоту. Коттен (Actions directes et indirectes des radiations ionisantes sur les solutions aqueuses. I. Étude de l'action directe sur l'acide perchlorique. II. Étude de l'action indirecte sur l'acide phosphoreux. Cottin Maurice), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 11-12, 903—916, 917—928 (франц.)

I. Изучалось разложение $HClO_4$ и $NaClO_4$ в конц. водн. р-рах под действием γ-излучения Co^{60}. В разб. р-рах ($\sim 10^{-2}$ *M*) анион ClO_4^- не разрушается под действием излучения. В дегазированных р-рах $HClO_4$ выход (*G*) H_2 и H_2O_2 зависит от конц-ии к-ты и проходит через максимум в 1,7 *M* р-ре; *G* для H_2 и H_2O_2 соответственно 0,37 и 0,74. В конц. р-рах $HClO_4$ анионы ClO_4^- разрушаются с образованием ионов ClO_3^- и Cl^-, *G* которых достигают максим. значения соответственно 0,97 и 0,37 при конц-ии 4,2 *M* как дегазированном, так и насыщенном O_2 р-ре. Выход ClO_3^- и Cl^- одинаков в замороженной к-те (—80°) и при т-ре 20°. В р-рах $NaClO_4$ $G(ClO_3^-)$ и $G(Cl^-)$ пропорциональны конц-ии в интервале 1—8 *M* и достигают в 8 *M* р-ре значений соответственно 1,79 и 0,63. В р-рах с конц-ией $< 4{,}2$ *M* выходы ClO_3^- и Cl^- одинаковы для $NaClO_4$ и $HClO_4$. Автор считает, что разложение аниона ClO_4^- происходит в результате прямого действия ионизирующего излучения по схеме: $ClO_4^- \rightsquigarrow ClO_3^- + O$ и $ClO_4^- \rightsquigarrow Cl^- + 4O$. На разложение 1 аниона ClO_4^- затрачивается 24,7 *эв* (рассчитано из данных для 2 *M* р-ров).

II. При действии ионизирующих излучений на разб. водн. р-ры H_3PO_3 и Na_2HPO_3 наблюдается окисление аниона $H_2PO_3^-$ в $H_2PO_4^-$; восстановление аниона $H_2PO_4^-$ обнаружено не было. При действии γ-лучей Co^{60} и рентгеновских лучей с энергией 10 *кв* наблюдались одинаковые эффекты. В дегазированных р-рах выход окисления не зависит от дозы почти до полного окисления $H_2PO_3^- \cdot G(H_2PO_4^-) = G(H_2)$ и падает от 3,15 до 1,8 при увеличении pH от 0,1 до 10,8. $G(H_2PO_4^-)$ постоянен в интервале конц-ий фосфита 0,001—0,1 *M*, но ниже 0,001 *M* уменьшается при снижении конц-ии. В присутствии H_2O_2 $G(H_2PO_4^-)$ возрастает. В р-рах, содержащих O_2, $G(H_2PO_4^-)$ достигает максим. значения 30 при pH 2,15, быстро падает с дозой, растет с увеличением конц-ии фосфита и значительно превышает величину $G(H_2)$. Автор считает, что окисление происходит по р-ции $H_2PO_3^- + H(OH) \rightarrow HPO_3^- + H_2(H_2O)$ с диспропорционированием $2HPO_3^- + H_2O \rightarrow H_2PO_3^- + H_2PO_4^-$. В присутствии O_2 $G(H_2PO_4^-)$ увеличивается за счет р-ций $HPO_3^- + O_2 \rightarrow HPO_3 + O_2^-$; $H^+ + O_2^- \rightleftarrows HO_2$; $HPO_3 + H_2O \rightarrow H^+ + H_2PO_4^-$; $HO_2 + H_2PO_3^- \rightarrow H_2PO_4^- + OH$. В случае действия α-лучей Po^{210} $G(H_2PO_4^-)$ не зависит от дозы почти до полного окисления. В дегазированных р-рах $G(H_2PO_4^-) = 0{,}9$ в 0,1 *M* р-ре. В присутствии O_2 выход достигает 10 в 0,1 *M* р-ре.

Л. Бугаенко

68443. Природа диффузионных реакций, происходящих вслед за захватом нейтрона в алкилбромидах. Милман, Шоу (The nature of the diffusion-controlled reactions following neutron capture in alkyl bromides. Milman Miriam, Shaw P. F. D.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1317—1325 (англ.)

Изучено удерживание (У) при облучении нейтронами в дибромэтилидене, 1,1,2-трибромэтане и 1,1,2,2-тетрабромэтане, а также влияние на У добавок 1,2-дибромэтилена (I) и Br_2 к C_2H_5Br, дибромэтилену и перечисленным в-вам. Во всех в-вах с увеличением конц-ии I У увеличивается, а с ростом конц-ии Br_2 У уменьшается. С увеличением кол-ва атомов Br в бромиде У увеличивается, но часть У за счет р-ций с высокой энергией для всех в-в (кроме C_2H_5Br) примерно одинаково. Обсуждается вероятный механизм р-ций, следующих за захватом нейтрона. Авторы считают, что бóльшая часть радиоактивных атомов Br*, рассеянных от места захвата нейтрона, получается в диффузионной стадии процесса при р-циях органич. радикалов с HBr* или Br*, которые образовались при р-циях, протекающих с высокой энергией. А. Ревзин

68444. Негомогенные реакции, происходящие вслед за захватом нейтрона в органических бромидах. Милман, Шоу (The non-homogeneous reactions following neutron cypture in organic bromides. Milman Miriam, Shaw P. F. D.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1325—1332 (англ.)

Дана колич. обработка кинетики р-ций, происходящих между радикалами и неорганич. соединениями радиоактивного Br, образующимися вблизи места захвата нейтрона в органич. бромидах. Авторы предполагают, что образующиеся радикалы равномерно распределяются в небольшой сфере жидкости, причем радиус сферы увеличивается со временем. На основании некоторых предположений о скорости участвующих р-ций выведено и решено дифференциальное ур-ние скорости р-ций радиоактивных атомов Br, ведущих к удерживанию активности, и показано, что полученные кривые соответствуют эксперим. данным по зависимости удерживания от конц-ии Br_2 в C_2H_5Br, дибромэтилене, 1,1,2-трибромэтане и 1,1,2,2-тетрабромэтане.

А. Ревзин

68445. Реакция Сциларда — Челмерса в дибромэтилене. Милман, Шоу, Симпсон (The Szilard — Chalmers reaction in ethylene dibromide. Milman Miriam, Shaw P. F. D., Simpson I. B.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1310—1317 (англ.)

Удерживание (У) (см. пред. реф.) при захвате нейтрона в чистом дибромэтилене (I) зависит от сроков и условий хранения и разгонки после облучения и количественно не воспроизводится. В присутствии 10^{-3} *M* винилбромида (II) У увеличивается вследствие обмена II с радиоактивными атомами Br, а также изменяется соотношение получаемых продуктов. Среди продуктов найдены I, II, CH_2Br_2, дибромэтилиден, $CHBr_3$, 1,1,2-трибромэтан (III) и 1,1,2,2-тетрабромэтан. Авторы считают, что образовавшийся в р-ции II искажает результаты в чистом I. Это подтверждается тем, что в присутствии Br_2 или HBr увеличивается выход I и III. Доля У вследствие р-ций с высокой энергией для I больше, чем в случае C_2H_5Br, что ука-

зывает на значительную роль столкновений Br — Br в этой стадии процесса. В диффузионной стадии образуются преимущественно I и II, которые затем переходят в III. А. Ревзин

68446. Реакция Сциларда — Челмерса в бромистом этиле. Милман, Шоу (The Szilard — Chalmers reaction in ethyl bromide. Milman Miriam, Shaw P. F. D.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1303—1310 (англ.)

Бромистый этил (I) подвергался облучению нейтронами из источника Ra — Be в 500 *мкюри* в чистом виде и в присутствии разных конц-ий Br_2. I тщательно очищался от примесей. Не наблюдалось переноса активной формы из неорганич. в органич. часть системы; показано, что примеси не оказывали существенного влияния на результаты. Продукты р-ции после экстракции Br_2 разделялись с помощью фракционированной перегонки и определялась их активность. Удерживание (доля общей образующейся активности, сохраняющаяся в органич. форме) уменьшается от 35—39% в чистом I до 6% в 0,6 *M* Br_2. Среди продуктов р-ции найдены: I CH_2Br_2, дибромэтилиден, дибромэтилен, $CHBr_3$, 1,1,2-трибромэтан, 1,1,2,2-тетрабромэтан. Авторы считают, что вслед за захватом нейтрона атомом Br р-ция протекает в две стадии: 1) р-ции с высокой энергией, в которых возбужденный атом Br теряет энергию путем неупругих столкновений с образованием молекулярных осколков в виде свободных радикалов и неорганич. атомов, и 2) диффузионные р-ции с участием этих осколков. Показано, что в 1-й стадии образуются все продукты р-ции, а во 2-й стадии — только I. А. Ревзин

68447. Успехи ядерной фотографии. Кюэр (Quelques progrès récents dans le domaine de nos connaissances en photographie corpusculaire. Cüer Pierre), Sci. et inds photogr., 1957, 28, № 5, 185—190 (франц.)

Критический обзор новейших исследований скрытого изображения, создаваемого заряженными частицами. А. Хейнман

68448. Фотолиз AgCl. Уэйнфан (Photolytic behavior of AgCl. Wainfan Nathan), Phys. Rev., 1957, 105, № 1, 100—102 (англ.)

Недеформированные кристаллы AgCl отжигались в вакууме при 400°. При комнатной т-ре свет 416 *мμ* вызывает высокую начальную скорость окрашивания (полоса с максимумом при 580 *мμ*). Насыщение наступает при дозе $\sim 10^{17}$ *hν/см*^{3}. Освещение окрашенного кристалла светом 580 *мμ* сначала вызывает селективное обесцвечивание, а при длительном облучении — полное обесцвечивание. При —28° AgCl эффективно окрашивается светом 416 *мμ*. Образуется очень широкая полоса со слабым максимумом при 560 *мμ*. Кристалл полностью обесцвечивается светом 580 *мμ*. При —100° AgCl не окрашивается светом 416 и 398 *мμ* даже большой интенсивности. Кристаллы, окрашенные при комнатной т-ре, не обесцвечиваются оптически при —100°. Автор допускает возможность образования при фотолизе различных центров окраски. Почернение кристалла при продолжительном облучении светом 580 *мμ* связано с появлением поверхностного колл. Ag. Л. Шамовский

68449. Фотолитическое окрашивание и сдвиг электронов в AgCl. Браун, Уэйнфан (Photolytic darkening and electronic range in AgCl. Brown Frederick C., Wainfan Nathan), Phys. Rev., 1957, 105, № 1, 93—99 (англ.)

Исследовано фотолитич. (λ 416 *мμ*) окрашивание монокристаллов AgCl при комнатных т-рах. В кристаллах, отожженных в вакууме при 400° С, наблюдаются высокие начальные скорости и квантовый выход (0,86) окрашивания. Начиная с 10^{15}—10^{16} *квант/см*^{2}, наблюдается насыщение. В спектре поглощения возникает отчетливый максимум при 580 *мμ*. В образцах, отожженных на воздухе, начальная скорость окрашивания значительно меньше, а максимум менее отчетлив. Кристаллы, отожженные в Cl_2, очень слабо окрашиваются только после длительного облучения. В начальной стадии фотолиза окраска объемная. Далее появляется дополнительная поверхностная окраска, обусловливающая светорассеяние. Она проникает на глубину 0,025 *мм*. Способность к обесцвечиванию связана со способностью к окрашиванию. По теории Ми полоса при 580 *мμ* соответствует сферич. частицам Ag диам. 600 А. Так как в образцах, окрашенных в объеме, светорассеяние не наблюдается, то полоса при 580 *мμ* приписана перекрытию двух или нескольких более узких полос. Это подтверждается селективным характером обесцвечивания кристаллов светом λ 580 и 520 *мμ*. Сдвиг электронов (определен из анализа высоты импульсов проводимости в кристаллич. счетчике из AgCl при 86° К под влиянием γ-лучей Co^{60}) тем больше, чем меньше способность к окрашиванию. Л. Шамовский

68450. О механизме сенсибилизации золотом фотографических эмульсий. II. Влияние золота и соединений золота на фотопроводимость бромистого серебра. 1. Ямада, Ока, Мукаибо (Über den Mechanismus von Goldsensibilisierung der Photographischen Emulsion. II. Die Einflüsse von Gold bzw. Goldverbindungen auf die lichtelektrische Leitfähigkeit des Silberbromides. 1. Yamada Keiichi, Oka Shumpei, Mukaibo Takashi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 2, 224—227 (нем.)

Измерена фотопроводимость Δσ поликристаллов AgBr, подвергнутых действию воды, 0,01%-ных р-ров хлорида (I) и роданида (II) золота, бромной воды, а также кристаллов AgBr, покрытых тонкой пленкой Au или Ag путем напыления в вакууме. I, II и пары Au сильно уменьшают Δσ AgBr в том случае, если кристаллы имеют поверхностные или глубинные зародыши Ag, причем II действует сильнее, чем I. Эти зародыши стехнометрич. избыточного Ag образуются в результате улетучивания Br_2 в процессе выращивания кристалла AgBr при высокой т-ре. После обработки кристаллов бромной водой соединения Au не влияют на Δσ. По мнению авторов, зародыши Ag внутри кристалла или на его поверхности замещаются на Au, в результате чего глубина потенциальной ямы увеличивается и происходит более эффективный захват электронов или дырок. Ю. Мошковский

68451. Механизм сенсибилизации золотом. Замечания к статье Фаленса того же названия. Эггерт, Фишер (Sur le mécanisme de la sensibilisation par l'or. Remarques sur un travail de même titre du Dr P. Faelens. Eggert John, Fischer H.), Sci. et inds photogr., 1957, 28, № 5, 190—191 (франц.)

Проверено предположение Фаленса (РЖХим, 1956, 57602), что $HAuCl_4$ восстанавливается на поверхности AgBr до металлич. Au. При взаимодействии р-ра $HAuCl_4$ с осадком AgBr последний окрашивается в коричневый цвет и из хлопьевидного становится порошкообразным. В фильтрате отсутствует свободный Cl_2, но присутствуют ионы Cl^-. Сделан вывод, что на поверхности AgBr металлич. Au не образуется. Колич. исследование зависимости конц-ии ионов Cl^- в фильтрате от кол-ва AgBr показывает, что адсорбат состоит из $AuCl_3$ и продуктов его гидролиза $AuCl_2(OH)$ и $AuCl(OH)_2$, которые и являются сенсибилизаторами фотоэмульсии. А. Хейнман

68452. Регрессия скрытого изображения. Гренишин С. Г., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 81—90; Поправка, 2, 320

Исследована регрессия (Р) скрытого изображения (СИ), созданного ионизирующими частицами или светом на толстослойных фотопластинках. В результате исследования скорости Р в атмосфере влажного и сухого O_2, N_2, в вакууме и в насыщ. парах H_2O установлено, что основной причиной Р является окисление центров СИ в присутствии влаги, содержащейся в желатине. СИ, созданное электронами или протонами, более склонно к Р, чем созданное α-частицами или светом при оптимальных условиях экспонирования, что приписано большей скорости Р мелких центров СИ с большей уд. поверхностью. Скорость Р велика в начале хранения пластинок, а затем резко уменьшается. Это приписано тому, что сначала разрушаются мелкие и малоустойчивые центры СИ. С ростом чувствительности скорость Р уменьшается.
А. Хейнман

68453. **Использование золота в фотографическом процессе. Химико-фотографическая обработка солями золота.** **П р о т а с И. Р.**, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, **2**, № 2, 146—148

Обзор. Библ. 11 назв. А. Хейнман

68454. **О роли электронных и акустических колебаний в кинетике возбуждения молекул в электрических разрядах.** **В а с и л ь е в С. С.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 10, 2204—2217

Анализ энергетич. баланса и элементарных процессов в электрич. разрядах позволяет выразить мощность, выделяемую движущимся электроном на единице длины разрядной зоны, в виде произведения из коэф. трения электрона и квадрата направленной скорости электрона. Разряд, в котором электроны испытывают колебательное движение, имеет ту особенность, что выделяемая электронами мощность достигает максим. значения, когда мгновенная направленная скорость колеблющихся электронов оказывается максимальной. Благодаря этому в газе, в котором колеблются электроны, возникают адиабатич. толчки, являющиеся источником возникновения акустич. волн. При синхронизации колебаний электронов и акустич. масс энергия, выделяемая на активном сопротивлении одной из этих систем, служит источником колебаний другой колебательной системы. Такие колебания названы активно связанными. При активно связанных колебаниях происходит частичный возврат к электронам той энергии, которую они теряют при столкновениях с молекулами газа. Этот возврат энергии может рассматриваться как энергетич. цепь в процессе возбуждения молекул. Чем больше коэф. активной связи, тем меньше коэф. трения электронов, тем выше энергетич. выход возбуждения молекул. Частота активно связанных колебаний электронов и акустич. масс также зависит от степени активной связи: интервал возможных частот таких колебаний простирается от 10^3 до $5 \cdot 10^{10}$ *гц*. С. Васильев

См. также: Фотохимия 68724, 69060, 69070. Радиац. химия 69057, 69058, 69071—69073. Фотосинтез 23528—23532Бх

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

68455. **Определение свободных энергий в двухкомпонентных системах, образующих соединения, методом определения температур замерзания. Концентрированные растворы серной кислоты.** **Г и о к, К у н ц л е р, Х о р н у н г** (The freezing point method of determining free energies in a 2-component system forming compounds. Concentrated aqueous sulfuric acid. G i a u q u e W. F., K u n z l e r J. E., H o r n u n g E. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 21, 5482—5486 (англ.)

Предложен метод расчета парц. мол. свободных энергий для любых конц-ий в 2-компонентной жидкости, находящейся в равновесии с рядом чистых твердых соединений этих компонентов. Метод основан на использовании данных по т-рам замерзания, путем применения ур-ния Дюгема к зонам конц-ий, в которых соединения могут рассматриваться как независимые компоненты. Метод применен для расчета парц. мол. свободных энергий воды, чистой H_2SO_4 и ее моногидрата $H_2SO_4 \cdot H_2O$ из данных по т-рам замерзания конц. р-ров H_2SO_4. Полученные данные приведены в таблице. Отмечается, что системы $H_2SO_4 — H_2S_2O_7$, $H_2SO_4 — H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot H_2O — H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; $H_2SO_4 \cdot H_2O — H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ не дают твердых р-ров и кристаллизуются с образованием эвтектик. Н. Хомутов

68456. **Равновесие пар — жидкость в неидеальных растворах при высоком давлении. Система бензол — метанол.** **К у м а р к р и ш н а - Р а о, С а р м а, С в а м и, Н а р а с и н г а - Р а о** (High pressure vapour-liquid equilibria of non-ideal solutions — benzene-methanol system. K u m a r k r i s h n a R a o V. N., S a r m a K. J. R., S w a m i D. R., N a r a s i n g a R a o M.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 1, B4—B12 (англ.)

Изучалось равновесие пар — жидкость в системе метанол — бензол вплоть до давл. 18 *атм*. Опытные данные хорошо описываются ур-нием Редлиха — Кистера с тремя константами (Redlich O., Kister A. T., Industr. and Engng Chem., 1948, **40**, 345). Отклонения от идеальности велики и возрастают с увеличением давления. С повышением т-ры t мол. доля метанола x в азеотропной смеси возрастает в соответствии с ур-нием $t = 479{,}5x - 231{,}4$. Зависимость абс. т-ры T кипения азеотропной смеси от общего давления π выражена ур-нием $\lg T = 2{,}4068 + 0{,}0938 \lg \pi$. Н. Хомутов

68457. **Изменения объема при смешении циклогексана с циклогексанолом.** **Р а с т о г и, В а р м а** (Volume of mixing in mixtures of cyclohexane-cyclohexanol. R a s t o g i R. P., V a r m a K. T. R a m a), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 1077 (англ.)

При помощи ур-ния Пригожина (РЖХим, 1957, 18668) вычислены изменения объема при смешении V_e циклогексана с циклогексанолом и представлены в виде кривой, выражающей зависимость V_e от мол. доли N циклогексанола в смеси. Теоретич. и опытная кривые ($V_e N$) имеют одинаковую форму и расположены близко одна от другой. Авторы рассматривают полученные результаты как подтверждение правильности новой теории р-ров. Н. Хомутов

68458. **Сжимаемости гидроокисей натрия и калия.** **Б х и м а с е н а ч а р, С у б р а х м а н ь я м** (Compressibilities of sodium and potassium hydroxides. B h i m a s e n a c h a r J., S u b r a h m a n y a m S. V.), Nature, 1957, **179**, № 4560, 627—628 (англ.)

Методом оптич. дифракции определялась скорость V распространения ультразвука (УЗ) (5—30 *Мгц*) в водн. р-рах NaOH и KOH. Адиабатич. (β) и кажущаяся $\varphi(k_2)$ (при бесконечном разбавлении она совпадает с изотермической) мол. сжимаемости рассчитывались по ф-лам $\beta = (V^2 d)^{-1}$, $\varphi(k_2) = (100\,\beta/C) - (\beta_0/d_0)\{(1000\,d/C) - M_2\}$, где C — мол. конц-ия электролита, d — плотность р-ра, β_0 и d_0 — значения соответствующих величин для чистой воды, M_2 — мол. вес растворенного в-ва. Для NaOH V линейно зависит от C в интервале 0—6,3 *моль/л*, тогда как график для β состоит из двух прямых линий, подчиняющихся ур-нию $\beta = \beta_0 + AC + BC^{3/2}$ с $A = -9{,}38 \cdot 10^{-6}$; $B = 2{,}22 \cdot 10^{-6}$ при $C = 0—1{,}5$ и $A = -8{,}21$; $B = -1{,}69$

(все $\times 10^{-6}$) при $C = 1{,}5$—6,4. В случае КОН особая точка имеется и на графике $v(C)$, который также распадается на две прямые со слегка различающимися наклонами. С. Френкель

68459. Исследования поглощения света водно-спиртовыми растворами в ближней инфракрасной области спектра. Сепеши, Часар, Лехотаи (Studies on the light absorption of water-alcoholic solutions in the near infrared spectrum range. Szepesy G. L., Császár J., Lehotai L.), Acta phys. et chem. Szeged, 1956, **2**, № 1—4, 149—158 (англ.)

Исследовано влияние добавок спирта и некоторых солей на поглощение света водой в ближней ИК-области. В случае спирто-водных смесей было показано, что полоса при 1,2 μ может быть приписана мол. ассоциации, тогда как полоса при 0,99 μ является обертоном какого-то основного колебания ОН-групп. Показано, что изменение интенсивности поглощения света водой под влиянием спирта является следствием образования смешанных спирто-водных ассоциатов. В «равновесных» ассоциатах на каждую молекулу спирта приходится 4 молекулы воды. Под влиянием LiCl и CsCl поглощение света водой в спектральном интервале 1,30—0,99 μ увеличивается, причем сильнее в случае CsCl. Очевидно, ионы Li^+ и Cs^+ играют роль ядер, способствующих образованию ассоциатов, усиливающих поглощение. В р-рах $Ni(ClO_4)_2$ ионы Ni^{2+} обладают собственным поглощением в интервале 1,20—0,99 μ, в котором обнаруживается полоса электронного происхождения. Ионы ClO_4^- также слегка влияют на поглощение ИК-света водой. С. Френкель

68460. Спиновое эхо при электролизе переменным током. Гейслер, Пфейфер (Spin-Echos bei Wechselstromelektrolyse. Geissler D., Pfeifer H.), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 1, 70—76 (нем.)

Излагается теория метода наблюдения спинового эхо по методу Хана (Hahn E. L., Phys. Rev., 1950, **80**, 580) при измерениях ядерного магнитного резонанса, применительно к р-рам электролитов при электролизе переменным током, создающим дополнительное переменное низкочастотное магнитное поле. Воздействие последнего на амплитуду эхо объясняется нарушением соответствия между напряженностью постоянного магнитного поля, в которое помещается исследуемый образец, и частотой электромагнитных ВЧ-колебаний, вызывающих переходы между ядерными уровнями. Теоретич. анализ приводит к заключению, что амплитуда эхо должна периодически, с определенной частотой, уменьшаться, причем величина этого уменьшения определяется силой тока, проходящего через электролит. Приводятся эксперим. данные для ряда в-в ($CuSO_4$, $MnSO_4$), хорошо согласующиеся с теорией. Э. Казбеков

68461. О концентрированных растворах борной и фосфорной кислот. Рипан Ралука, Литяну Кандин, Хим. ж. Акад. Н. РНР, 1956, **1**, № 1, 21—30

Разбавление конц. р-ра H_3BO_3 (I), доведенного до pH 6,0 добавкой конц. р-ра КОН, приводит к повышению pH; по мнению авторов, это явление противоречит гипотезе об образовании сильных полиборных к-т в конц. р-рах и вызвано наличием в конц. р-рах I сильной к-ты $H_9[BO_6]$ (II), отщепляющей 5 ионов H^+. Измерения pH р-ров H_3PO_4 (III) в области 0,414—8,514 *M* указывают, что с ростом конц-ии III pH прогрессирующе уменьшается по сравнению с вычисляемым из первой константы диссоциации: по мнению авторов, это объясняется существованием равновесия $H_3PO_4 + 2H_2O \rightleftarrows H_7[PO_6]$ (IV), причем IV отщепляет 3 иона H^+. Гетерополикислоты $H_9[B(W_2O_7)_6]$ и фосфорно-12-вольфрамовая (молибденовая) рассматриваются авторами как производные II и IV. И. Рысс

68462. Равновесие между желтым и синим ионами никель (2+)-триэтилентетрамина в концентрированных растворах солей. Йёргенсен (The equilibrium between yellow and blue nickel (II) triethylenetetramine ions in strong salt solutions. Jørgensen Chr. Klixbüll), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 2, 399—400 (англ.)

Изучены спектры поглощения 0,1 *M* $Ni(trien)_2(NO_3)_2$ (I), где trien — триэтилентетрамин, в воде и в присутствии различных конц-ий $NaClO_4$. При повышении конц-ий солей сине-фиолетовый I превращается в желтую форму II. Образование II является эндотермич. процессом. Максимум поглощения II близок к 443 mμ, коэф. погашения ε равен 50—80. Используя представления теории кристаллич. поля, автор сопоставляет спектры поглощения I и II и ряда других комплексов Ni (2+). Катион II является ковалентным диамагнитным плоским комплексом типа NiA_4^{2+}, содержащийся в I катион — парамагнитным октаэдрическим *цис*-NiA_4X_2, где X — вода или анион. Получен желтовато-розовый $[Ni(trien)][AgBrJ]_2$; прочие соли $[Ni(trien)]^{2+}$ парамагнитны. Бледно-синий $Ni(trien)(SCN)_2$ растворим в избытке trien. Описаны (без указания ф-л) продукты взаимодействия $NiBr_2$ и $Ni(ClO_4)_2$ с trien. И. Рысс

68463. Диэлектрические свойства систем уксусная кислота — пиридин (анилин) в бензоле. Шека И. А., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 848—856

Изучены диэлектрич. свойства, вязкость и уд. объемы систем, состоящих из уксусной к-ты и анилина или пиридина в бензоле. Максимумы отклонений диэлектрич. постоянных, поляризации и уд. объемов от аддитивных величин и изломы на диаграммах вязкости показывают, что в этих системах образуются мол. соединения уксусной к-ты с аминами, состав которых зависит от конц-ии р-ров. В конц. р-рах имеются соединения $C_6H_5NH_2 \cdot 2CH_3COOH$ и $C_5H_5N \cdot 2CH_3COOH$, в разб. — эквимолекулярные соединения: $C_6H_5NH_2 \cdot CH_3COOH$ и $C_5H_5N \cdot CH_3COOH$. На основании максим. отклонения поляризации сделан вывод, что в бензольных р-рах, как и в водных, пиридин является более сильным основанием, чем анилин. Показано, что метод физ.-хим. анализа р-ров, основанный на определении их диэлектрич. свойств, пригоден для изучения систем, компоненты которых ассоциированы, и что им с успехом можно пользоваться при изучении кислотно-основного взаимодействия в неводн. средах. Резюме автора

68464. Сила некоторых неорганических кислот в уксусной кислоте. Функция кислотности $(H_0)_I$. Рочек (The acidities of some mineral acids in acetic acid; the acidity function $(H_0)_I$. Roček J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 1, 1—13 (англ.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 14865.

68465. Термическая диффузия в неизотермических цепях. Часть 1. Теоретические соотношения и опыты с растворами солей таллия. Эйгар, Брек. Часть 2. Опыты с растворами солей кадмия. Брек, Эйгар (Thermal diffusion in non-isothermal cells. Part 1. Theoretical relations and experiments on solutions of thallous salts. Agar J. N., Breck W. G. Part 2. Experiments on solutions of cadmium salts. Breck W. G., Agar J. N.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 2, 167—178, 179—184 (англ.)

I. Описанным ранее методом (РЖХим, 1955, 34128) исследованы изменения э.д.с. неизотермич. цепи, состоящей из Tl-амальгамных электродов в р-рах солей Tl^+, вызванные термич. диффузией. Найдено, что ход измерений э.д.с. во времени согласуется с выводами феноменологич. теории термич. диффузии (Haase,

Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 893; Темкин, Хорошин, Ж. физ. химии, 1952, 26, 500). Вычислены из опытных данных значения теплот Q переноса $TlClO_4$, $TlNO_3$, $TlCH_3COO$, Tl_2CO_3 и Tl_2SO_4 и «энтропии переноса» S катиона Tl^+.

II. Аналогичные измерения произведены с цепями, содержащими Cd-амальгамные электроды в р-рах $CdSO_4$, $Cd(ClO_4)_2$, $Cd(NO_3)_2$ и $CdCl_2$. Поведение этих цепей подобно наблюдаемому в Tl-системах. Вычислены значения Q перечисленных солей (в р-рах $CdSO_4$ Q сильно зависит от конц-ии) и S катиона Cd^{2+}. Обсуждаются пути дальнейшего усовершенствования эксперим. методики. А. Попов

68466. **Изучение химии четырехвалентного германия. Часть IV. Химическая природа растворов четырехвалентного германия в соляной или бромистоводородной кислотах. Эверест, Гаррисон** (Studies in the chemistry of quadrivalent germanium. Part IV. The chemical nature of solutions of quadrivalent germanium in hydrochloric or hydrobromic acid. Everest D. A., Harrison J. C.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1820—1823 (англ.)

Изучалась растворимость GeO_2 и $GeCl_4$ в 2—12 M HCl, а также GeO_2 и $GeBr_4$ в 2—12 M HBr. В первом случае имеется максимум растворимости при 6—8 M HCl, гораздо более резко выраженный для $GeCl_4$. С повышением т-ры от —15 до +35° растворимость $GeCl_4$ в 6—8 M HCl падает от 49,3 до 33,5 *г/л*. В случае HBr максимум выражен очень слабо. С целью выявления комплексообразования 6,5—9 M р-ры HCl, насыщенные GeO_2 или $GeCl_4$, встряхивались в течение 24 час. с анионитом амберлит IRA-400 в Cl^--форме. Элюирование производилось 0,1 M NaOH и в элюате определялись Ge и Cl. Найдено, что в 6—9 M HCl германий существует главным образом в виде комплекса $[Ge(OH)_xCl_{5-x}]^-$ или $[Ge(OH)_xCl_{6-x}]^{2-}$, где x лежит между 3 и 4. При конц-иях HCl < 6 M комплексы гидролизуются до GeO_2, при конц-иях > 9 M они превращаются в $GeCl_4$. Не обнаружено никаких бромокомплексов Ge в HBr. Часть III см. РЖХим, 1956, 50492. А. Попов

68467. **Кривые, характеризующие электролитическую диссоциацию этилендиаминтетрауксусной кислоты и 1,2-диаминоциклогексан-N,N'-тетрауксусной кислоты. Вандал** (Courbes représentatives de la dissociation électrolytique de l'acide éthylènediaminetétracétique et de l'acide 1,2-diaminocyclohexane-N,N'-tétracétique. Vandael C.), Ind. chim. belge, 1957, 22, № 4, 393—408 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Критически рассмотрены методы вычисления ступенчатых констант диссоциации этилендиаминтетрауксусной (I) и 1,2-диаминоциклогексан-N,N'-тетрауксусной (II) к-т из кривых потенциометрич. титрований, предложенные некоторыми авторами (Schwarzenbach G., Ackermann H., Helv. chim. acta, 1947, 30, 1798; 1948, 31, 1029, 1949, 32, 1682; Carini Fr. F., Martell A. E., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5745). На основе найденных этими авторами значений констант диссоциации I и II вычислены доли каждого из продуктов ступенчатой диссоциации в функции pH. Результаты вычислений представлены в виде таблиц и графиков. Обсуждено влияние pH на образование комплексов I и II с металлами. И. Рысс

68468. **Исследование гидролиза ионов металлов. 18. Ион скандия Sc^{3+}. Бидерман, Килпатрик, Покрас, Силлен** (Studies on the hydrolysis of metal ions. 18. The scandium ion, Sc^{3+}. Biedermann George, Kilpatrick Martin, Pokras Lewis, Sillén Lars Gunnar), Acta chem. scand., 1956, 10, № 8, 1327—1339 (англ.)

Произведен пересчет данных о гидролизе иона Sc^{3+} (РЖХим, 1953, 8246; 1956, 32085) с помощью разработанных Силленом методов расчета для многоядерных комплексов. Опытные данные объяснены образованием комплексов общей ф-лы $Sc\{[(OH)_2Sc]_n\}^{(3+n)+}$. Доказано образование комплексов с $n = 1$ и 2; есть признаки образования комплексов с более высокими n. Определены величины констант K равновесия р-ции $2Sc^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows Sc(OH)_2Sc^{4+} + 2H^+$ и последующих стадий гидролиза $Sc\{(OH)_2Sc\}_n^{(3+n)+} + 2H_2O + Sc^{3+} \rightleftarrows Sc\{(OH)_2Sc\}_{n+1}^{(4+n)+} + 2H^+$. При наиболее низкой общей конц-ии Sc имеют значение и равновесия $Sc^{3+} + H_2O \rightleftarrows ScOH^{2+} + H^+$ и $Sc^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows Sc(OH)_2^+ + 2H^+$. Часть 17 см. РЖХим, 1957, 57166. И. Рысс

68469. **Гидролиз тетраалкилтитанатов с точки зрения структурных представлений. Брэдли, Гейз, Уордло** (Structural aspects of the hydrolysis of titanium alkoxides. Bradley D. C., Gaze R., Wardlaw W.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 469—478 (англ.)

Продолжено эбуллиометрич. изучение гидролиза тетраалкилтитанатов $Ti(OR)_4$ в разб. спирте (РЖХим, 1956, 9855, 64688). Учтена возможность образования, помимо $Ti_{3(x+1)}O_{4x}(OR)_{4(x+3)}$ (тип А), также и сольватированных в-в $Ti_{2(x+1)}O_{3x}(OR)_{2(x+4)}(ROH)_{2(x+1)}$ (тип Б) и $Ti_{(x+1)}O_{3x}(OR)_{(4-2x)}(ROH)_{2(x+1)}$ (тип В) и приведены стереохим. модели для типа Б при $x = 0$ и 2 и типа В при $x = 1$ и 2 (для этого типа $x \leqslant 2$) с октаэдрич. размещением 6 атомов O вокруг Ti^{4+}. Диспропорционирование соединений типа Б и В может происходить без изменения определяемой степени полимеризации, напр. $3Ti_6O_6(OR)_{12}(ROH)_6 \rightarrow 2Ti_4O_3(OR)_{10}(ROH)_4 + Ti_{10}O_{12} \times (OR)_{16}(ROH)_{10}$ и $2Ti_2O_3(OR)_2(ROH)_4 \rightarrow Ti(OR)_4(ROH)_2 + Ti_3O_6(ROH)_6$. Изучен гидролиз $Ti(OR)_4$ с $R - C_2H_5$ (I), *н*-(II) и *изо*-C_3H_7 (III), *н*-(IV), *изо*-(V), *втор*-(VI) и *трет*-C_4H_9 (VII) и $C(CH_3)_2C_2H_5$ (VIII); природа R существенно влияет на характер гидролиза. Первичная стадия гидролиза протекает быстро во всех случаях, кроме VI. В ряде случаев, напр. IV, связывание воды неполно вследствие обратимости р-ций гидролиза и этерификации. При гидролизе I, III, VII и VIII образуются нерастворимые продукты, соответствующие типу А с $x = \infty$. Некоторые продукты гидролиза, напр. $TiO(O - н\text{-}C_4H_9)_2$ и $TiO\{OC(CH_3)_2C_2H_5\}_2$, имеют низкую степень полимеризации в C_6H_6 (3,82 и соответственно 3) и координационное число Ti в них отличается от 6. И. Рысс

68470. **Некоторые особенности кривых титрования угольной и фосфорной кислот едким баритом. Митра, Сингх** (On some features of the titration curves of carbonic acid and phosphoric acid with baryta. Mitra R. P., Singh Hakam), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 2, 109—113 (англ.)

Потенциометрическим и кондуктометрич. методами исследована нейтр-ция р-ров H_2CO_3 (I) и H_3PO_4 (II) р-рами $Ba(OH)_2$ (III). Уд. электропроводность (ϰ) р-ра I сначала проходит через резкий максимум, соответствующий образованию $Ba(HCO_3)_2$; затем начинается осаждение $BaCO_3$ и избыток III вызывает резкий рост ϰ. При потенциометрич. титровании I р-ром III наблюдается только один перегиб, соответствующий нейтр-ции до карбоната. При потенциометрич. титровании р-ра II р-ром III проявляются три точки перегиба, соответствующие трем ступеням диссоциации II; на кривой ϰ также различаются три участка. В отличие от данных Бриттона (Britton, Hydrogen Ions, 1942, part II, p. 118) осаждение $BaHPO_4$ наблюдалось при эквимолярных кол-вах II и III. В области превращения осадка $BaHPO_4$ в $Ba_3(PO_4)_2$ pH и ϰ остаются постоянными. Результаты измерений объяснены с точки зрения законов хим. равновесия и правила фаз. И. Рысс

68471. Реакции в водных растворах. Роттенберг (Reaktionen in wässeriger Lösung. Rottenberg W.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 13, 282—285 (нем.)

Популярная статья с изложением физ.-хим. основ методов очистки промышленных сточных вод от загрязнения ядовитыми и вредными примесями F^-, SO_3^{2-}, CN^-, CNO^- и $Cr_2O_7^{2-}$. Е. Ипполитов

68472 Д. Исследование неизотермической диффузии в молекулярных растворах. Лыкова А. В. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Моск. гор. пед. ин-т, М., 1957

68473 Д. Исследование устойчивости пересыщенных растворов солей. Краснова Б. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т гидробиол. АН УССР, Киев, 1957

См. также: Растворимость 68358, 68378, 68379, 68382, 68573, 68644. Структура и исслед. состояния в-в 68221. Гидролиз 68408. Твердые р-ры 68377. Криоскопия 68365, 68366

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

68474. К определению времени ионной релаксации в «безэлектродных» ячейках. Хубер, Крузе (Zur Bestimmung der Ionenrelaxationszeit in «elektrodenlosen» Meßzellen. Huber R., Cruse K.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 9-10, 1049—1053 (нем.)

На основе рассмотрения эквивалентных схем ячеек для ВЧ-измерений конденсаторного и индукционного типов выведены ур-ния для нахождения времени релаксации (τ) по параметрам, отвечающим максим. ВЧ-электропроводности (ВЭ). Указано, что выражение для τ, найденное авторами для случая ячейки с погруженными в р-р электродами (ячейка Кольрауша), по форме совпадает с ур-нием Дебая и Фалькенхагена, выведенным иным способом. Описан метод нахождения τ в ячейках конденсаторного типа по зависимости эффективной емкости (находимой из мнимого слагаемого ВЭ) от низкочастотной электропроводности или активного сопротивления р-ра С. Майрановский

68475. Метод исследования процессов диссоциации в жидкостях и твердых телах с помощью постоянного поля. Эйген, Майер (Ein stationäres Feldverfahren zur Untersuchung von Dissoziationsprozessen in Flüssigkeiten und Festkörpern. Eigen M., Maeyer L. de), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 9-10, 1037—1048 (нем.)

Обсужден способ исследования скорости процессов диссоциации (Д) в весьма слабодиссоциированных жидкостях или твердых телах путем измерения тока насыщения (обусловленного Д с образованием ионов), протекающего через очень тонкий слой изучаемого образца при наложении на него высокого постоянного напряжения. Выведены ур-ния для тока при одинаковой и различной подвижностях катионов и анионов, а также приведен расчет, учитывающий влияние поля высокой напряженности на скорость Д. Описаны методика эксперимента, способ получения чистейшего льда (I) и некоторые результаты измерений с ним. Найдено, что уд. электропроводность льда при —10° составляет $\sim 7 \cdot 10^{-10}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. Указано на высокую подвижность протонов в I и их значительно меньшую конц-ию в I, чем в воде (на 2—3 порядка). Частота перехода протонов в водородных мостиках I имеет порядок 10^{14} *сек*$^{-1}$, а скорость Д молекул H_2O в I на несколько порядков ниже, чем в воде. С. Майрановский

68476. Электропроводность расплавленных солевых смесей. Сандхейм (Electrical conductance in molten salt mixtures. Sundheim Benson R.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 1, 116—117 (англ.)

Понятие о парц. мольных величинах распространено на эквивалентную электропроводность двойных расплавленных солевых смесей; она выражается суммой произведений мольных долей на соответствующие парц. эквивалентные электропроводности ($\bar{\Lambda}_i$). По измерениям электропроводности расплавов KCl = LiCl, KCl = NaCl, KCl = KJ (РЖХим, 1956, 6480) определены $\bar{\Lambda}_1$ и $\bar{\Lambda}_2$ для этих солей. Во всех случаях $\bar{\Lambda}_i$ при предельном разбавлении меньше электропроводности чистой соли (Λ_i). Разность между Λ_i и $\bar{\Lambda}_i$ возрастает с увеличением различия относительных размеров ионов обеих солей. Энергия активации, найденная из температурной зависимости $\bar{\Lambda}_i$, превышает таковую для электропроводности чистой соли. Б. Марков

68477. Стандартный потенциал электрода (Pt)S/S_5^{2-}. Марониин, Валанси (The standard electrode potential of the Pt—S/S_5^{2-} electrode. Maronny G., Valensi G.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 180—188. Discuss., 188—189 (англ.)

Для прецизионного определения стандартного потенциала (e^0) электрода (Pt)S/S_5^{2-} измерены э. д. с. цепей (Pt)S | $m Na_2S_5$ + nKCl ‖ nKCl | AgCl | Ag; (Pt)S | $m Na_2S_5$ ‖ KCl (насыщ.) | HgCl | Hg и (Pt)S | | $m Na_2S_5$ | амальгама Na при различных конц-иях m и n. Из измерений при 20 и 25° найдено $e^0 = -0{,}3403 - 7 \cdot 10^{-4} (t^0 - 25)$ *в* и вычислены термодинамич. величины для иона S_5^{2-}. И. Зайденман

68478. Определение поляризации и перенапряжения. Нагель (Definition of polarization and overvoltage. Nagel K.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 67 (англ.)

В целях последующей выработки точных определений различных терминов, относящихся к явлениям электродной поляризации, дана сводка основной терминологии для электродов, на которых возможно протекание одной или одновременно двух электродных р-ций в стационарных условиях. И. Зайденман

68479. К вопросу об изучении концентрационной поляризации. Дезидерьев Г. П., Березина С. И., Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1957, вып. 3, 41—55

В продолжение работы (РЖХим, 1955, 45568) методом измерения электродного потенциала (φ) через 2—3 мсек. после выключения поляризующего тока измерены φ вращающегося дискового черненого Pt-катода ($\varphi_к$) в 0,001—0,05 н. H_2SO_4 при скорости вращения (ω) 0—22 000 об/мин и Pt-анода ($\varphi_а$) в 0,001—0,01 н. H_2SO_4 при ω 0—21 000 об/мин. При возрастании ω $\varphi_к$ снижаются до значений, соответствующих ионов конц-ии H^+ в электролите, что подтверждает возможность вычисления конц-ии потенциалопределяющих ионов в прикатодной зоне описанным методом. Снижение $\varphi_а$ при росте ω значительно ниже ожидаемого; по мнению авторов, это может быть обусловлено неравновесностью электрода и адсорбционными явлениями. И. Зайденман

68480. Температурная зависимость энергии активации электрохимических реакций. Гутман, Симонс (The temperature dependence of the activation energy of electrochemical reactions. Gutmann Felix, Simons L. M.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 201—206. Discuss., 206 (англ.)

С точки зрения теории абс. скоростей хим. р-ций рассмотрены возможные причины экспериментально наблюдаемых отклонений от линейной зависимости между логарифмом константы скорости электродной р-ции и $1/T$ (T — абс. т-ра). Математически анализируются 3 случая: 1) одновременно протекает несколько р-ций; 2) предэкспоненциальный множитель зависит от T; 3) энергия активации зависит от T. Каждый из этих случаев, так же как и их комбинации, может обусловить подобные отклонения. В последнем случае отклонения могут быть обоих знаков.

И. Зайденман

68481. Анализ поляризационных кривых при одновременном выделении водорода и никеля. Рейзер, Фишер (An analysis of the current — potential curve with simultaneous deposition of hydrogen and nickel. Reiser H. J., Fischer H.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 231—237. Discuss., 237—238 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 71303.

68482. Необратимая поляризация при катодном осаждении никеля. Фишер, Зейпт, Морлок (Irreversible polarization of the cathodic deposition of nickel. Fischer H., Seipt M., Morlock G.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 239—248. Discuss., 248 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 64597.

68483. О влиянии поверхностно-активных веществ на электрокристаллизацию кадмия. Сообщение I. Тормозящее действие сульфата трибензиламмония. Лошкарев М. А., Марк Л. В., Севрюгина М. П., Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-т, 1956, вып. 5, 117—128

Исследовано катодное осаждение Cd из кислых сульфатных электролитов, содержащих небольшие кол-ва трибензиламина (I) ($3 \cdot 10^{-5}$—$1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *М*). Добавки I приводят к резкому торможению электрокристаллизации Cd, сопровождающемуся увеличением поляризации до 0,8—1,0 *в* (при конц-ии I $5 \cdot 10^{-3}$ *М*) и к изменению характера катодных отложений, которые становятся крайне мелкокристаллическими, ровными и плотными. Обнаружен своеобразный ход кривой (i,φ), на которой в области малых поляризаций наблюдается значительный пик тока, обусловленный близостью обратимого φ процесса разряда ионов Cd^{2+} к положительному φ десорбции ионов I с поверхности электрода. Установлено, что тормозящее действие адсорбционных слоев I сохраняется почти полностью даже при т-рах, близких к 100°. Значительная поляризация наблюдается также при осаждении Cd в присутствии добавок диметил-α-нафтиламина, дибензиламинтолуола, тетрабутиламмония, бензиламина и других поверхностно-активных в-в катионного типа. Высказано предположение, что добавки катионного типа влияют не только на электрокристаллизацию металлов, равновесные φ которых лежат отрицательнее их нулевых точек, но и на осаждение Cu, Sn, Cd, Pb и Tl.

М. Лошкарев

68484. Зависимость анодного растворения железа от концентрации кислоты. Бонхёффер, Хёйслер (Abhängigkeit der anodischen Eisenauflösung von der Säurekonzentration. Bonhoeffer K. F., Heusler K. E.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 8, № 5-6, 390—393 (нем.)

Сняты поляризационные кривые (ПК) (φ, $\lg i$) на Fe-электроде в р-рах $HClO_4$ и H_2SO_4 с добавками, соответственно $NaClO_4$ и Na_2SO_4 при различных pH (0,9—2,5) в отсутствие O_2 в интервале i 0,1—5 *ма/см²* при 20°. При снятии анодных ПК электрод выдерживался при каждом φ 5 мин. При увеличении pH анодные и катодные ПК сдвигаются параллельно в отрицательную сторону, причем стационарная скорость саморастворения Fe не изменяется (95 ± 15 *мка/см²*). ПК подчиняются ур-нию Тафеля, коэф. их наклона равны: анодные ПК 0,031 *в*, катодные ПК 0,140 *в* в р-ре перхлората и 0,100 *в* в сульфатном р-ре.

А. Оше

68485. Замечание об анодном растворении железа. Бонхёффер, Хёйслер (Bemerkung über die anodische Auflösung von Eisen. Bonhoeffer K. F., Heusler K. E.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 1, 122—123 (нем.)

Постоянство скорости саморастворения (СС) Fe при увеличении pH, сопровождаемое снижением тока обмена р-ции разряда H^+ (i^0_H) и повышением тока обмена р-ции разряда Fe^{2+} (i^0_{Fe}) (см. пред. реф.), связывается с ростом адсорбции OH^- на поверхности Fe, приводящей к снижению работы выхода Fe^{2+} (Кабанов Б., Бурштейн Р., Фрумкин А., Disc. Faraday Soc., 1947, 1, 264; Кабанов Б., Лейкис Д., Докл. АН СССР, 1947, 58, 1685). Предполагается, что эффект зависит от протекания р-ции H_2O (адс.) $\rightleftarrows$ OH^- (адс.) + H^+, равновесие которой сдвигается влево с уменьшением pH. Аналогично объясняется и влияние HCOOH (I) на растворение Fe. Найдено, что замена $HClO_4$ на I в 0,5 *М* ($H^+ + Na^+$) р-рах при pH = const приводит к сдвигу стационарного потенциала Fe на ~30 *мв* в положительную сторону, причем СС Fe почти не изменяется: i^0_H снижается и i^0_{Fe} возрастает. Это объясняется снижением кол-ва OH^- (адс.) вследствие вытеснения H_2O (адс.) из адсорбционного слоя молекулами I.

Г. Флорианович

68486. Использование электролитической полировки для изучения механизма электролиза. Эпельбуэн (Utilization of electrolytic polishing for the understanding of the mechanism of electrolysis. Epelboin I.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 94—96. Discuss., 97 (англ.)

Исследование процессов в ваннах электролитич. полировки (ЭП) позволяет получить ряд выводов, относящихся к механизму анодного процесса: переменноточные измерения импеданса ячейки, поляризуемой постоянным током, в области оптимальной ЭП дают максим. значения омич. сопротивления и минимум емкости, что соответствует плотнейшему слою адсорбированных анионов на аноде; зависимость оптимальной ЭП от конц-ии H_2O (определяемой по упругости паров H_2O над р-ром) позволяет судить о степени гидратации ионов даже в очень конц. р-рах; можно определять валентность образующихся на аноде ионов металла и ее зависимость от т-ры.

И. Зайденман

68487. Механизм электролитической полировки. Фелиу, Серра (The mechanism of electrolytic polishing. Feliu S., Serra M.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 483—491, Discuss., 491 (англ.)

Согласно литературным данным и опытам авторов, процессы электролитич. полировки (ЭП) всегда сопровождаются периодич. колебаниями потенциала. Искусствен. чередование пассивации и активации анодов приводит к появлению эффекта ЭП в р-рах, где обычно ЭП отсутствует (напр. Fe в насыщ. Na_2SO_4). По мнению авторов, основной причиной ЭП являются периодич. процессы — чередование насыщения и разбавления (вследствие перемешивания) р-ра в прианодном слое. Математич. рассмотрение таких процессов объясняет специфич. для ЭП эффект выравнивания скорости (ВС) анодного растворения на различных частях анода независимо от ориентации его кристаллов, трудно объяснимый в рамках прежних теорий ЭП. Степень ВС зависит от плотности тока (i): если i лишь

слегка превышает величину, соответствующую пассивации (i_n), ВС выражено слабее. Чем больше $i - i_n$ тем сильнее ВС; при $i = 2-3i_n$ достигается полное ВС. ЭП никогда не дает 100%-ного выхода по току, так как в конце периодич. пересыщений неизбежно газовыделение. И. Зайденман

68488. **Исследование анодной поляризации циркония. Скорости роста и толщины очень тонких окисных пленок. Адамс, Марагини, Ван-Рейссельберге** (Studies on the anodic polarization of zirconium — Growth rates and thicknesses of very thin anodic oxide films. Adams George B., Jr., Maraghini Mario, Van Rysselberghe Pierre), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 249—262. Discuss. 262 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 520.

68489. **Кривые заряжения при анодной поляризации бензохиноном. Сокольский Д. В., Попова Н. М.,** Вестн. АН КазССР, 1957, № 1, 89—93 (рез. каз.)

Сняты анодные кривые заряжения насыщенных водородом катализаторов-порошков Pt, Pd, Pd/SiO_2 (5% Pd) в 0,1 н. H_2SO_4 путем медленного прибавления р-ра бензохинона при 20 и 60°. Показано, что в области «центральной задержки» (+600—700 *мв* по н. в. э.) с поверхности порошков снимается наиболее прочно связанный водород. По линейному участку кривых заряжения рассчитана истинная поверхность изученных порошков, которая совпадает с найденной электрохим. методом (РЖХим, 1957, 3955). Показано, что соотношение крепко- и слабосвязанного водорода зависит от условий приготовления катализатора. А. Чемоданов

68490. **Перенапряжение водорода на ε-фазах. Отани** (Hydrogen overpotential of ε phases. Ohtani Namio), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1956, **A8**, № 5, 399—405 (англ.)

Прямым методом измерено перенапряжение η водорода при 25° на полированных сплавах Ag-Al, Ag-Zn, Ag-Sn, Ag-Sb, Cu-Sb в 1 н. H_2SO_4, на Cu-Sn в р-рах 2 н. H_2SO_4 и на Cu-Zn в 1 н. KOH. Нерабочая поверхность электродов изолировалась резиной и парафином. Опытные данные приведены в виде зависимостей η (при $i = 1$ *ма/см²*) от состава сплава, а для сплавов Ag-Al и Ag-Sn приведены также зависимости (η, *i*). Величины η как функции состава сплава изменяются сложным образом. На ε-фазах величины η ниже, чем на границах соседних фаз. В области ε-фазы зависимости η от состава выражаются преимущественно кривыми с минимумом. Отмечается, что наименьшие межатомные расстояния *a* для решеток ε-фаз сплавов Ag и Cu лежат в интервале 2,6—2,9 Å (Хомутов Н. Е., Ж. физ. химии, 1950, **24**, 1201); по мнению автора, это является следствием максим. значения энергии связи металл — водород для $a = 2{,}7$ Å (РЖХим, 1956, 60394) и малой сжимаемости и конц-ии свободных электронов (РЖХим, 1953, 8260). Л. Кришталик

68491. **Окислительные и восстановительные свойства диффундирующего атомарного водорода на поверхности поляризованного электрода. Багоцкая И. А.** (Propriétés oxydantes et réductrices de l'hydrogène atomique diffusant à la surface d'une électrode polarisée. Bagotskaia I. A.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 4, 269—273 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 37293.

68492. **Анодная хронопотенциометрия с платиновым и золотым электродами. Система йодид-йод-йодат. Ансон, Лингейн** (Anodic chronopotentiometry with platinum and gold electrodes. The iodide — iodine — iodate system. Anson Fred C., Lingane James J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1015—1020 (англ.)

Методом снятия кривых (*E*, *t*) при $i = \text{const}$ изучено окисление р-ров KJ в 1,0 н. H_2SO_4 и $HClO_4$ в атмосфере N_2. Найдено, что кривые (*E*, *t*) на Pt и на Au имеют две ступени, первая соответствует р-ции $J^- \rightarrow J_2$, вторая — р-ции $J_2 \rightarrow JO_3^-$. При достаточно высоких конц-иях KJ (до 2 *ммоль/л*) отношение значений переходного времени τ для обеих ступеней соответствует процессам с последовательным отщеплением 1 и 5 электронов, тогда как при более низких конц-иях KJ τ_2 возрастает. Доказано, что увеличение τ_2 вызвано параллельно протекающей р-цией образования окисной пленки на аноде. Показано, что наблюдавшаяся при окислении J^- на Pt-электроде (РЖХим, 1954, 14310) вторая ступень на кривых (*I*, *E*) вызвана образованием окисной пленки на электроде. Найдено, что при окислении J^- на стационарном Au-микроэлектроде (*I*, *E*) имеют две ступени с отношением высот ≈ 4,4; заниженное значение этого отношения объяснено р-цией между JO_3^-, диффундирующим от электрода и J^-. На Pt-электроде наблюдается лишь первая ступень и волна окисления анода (вторая ступень скрыта за током окисления воды). С. Майрановский

68493. **Фундаментальное исследование электролитического получения хлоратов. Часть I. Механизм образования хлоратов. Нагаи, Такэи** (鹽素ソーダ電解製造の基礎的研究. 第1報. 鹽素酸ソーダ生成の機構. 永井隆, 武井武), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 12, 557—561 (японск.; рез. англ.)

Изучалось распределение pH, Cl_2 (**I**), NaClO (**II**) и $NaClO_3$ (**III**) в хлоратных ячейках двух типов (A и B) при проведении электролиза в водн. р-рах 1 *M* NaCl с применением магнетитовых анодов и катодов из нержавеющей стали при 18—26°. Опытные данные приведены в виде графиков, выражающих зависимости выходов по току **I**, **II** и **III** от pH, изменение pH во времени при различных удалениях от электродов, а также распределение конц-ии продуктов электролиза в межэлектродном пространстве. С возрастанием кол-ва прошедшего электричества pH вблизи анода уменьшается (< 2), вблизи катода увеличивается (> 10) и в центральной части ячеек медленно возрастает. Конц-ия **I** наиболее высокая вблизи анода, а конц-ии **II** и **III** более высокие в средней части межэлектродного пространства, чем в анодном пространстве. Показано, что **III** с высоким выходом по току образуется в слабокислых р-рах в результате хим. р-ции $2HClO + NaClO = 2HCl + NaClO_3$, а не в результате электрохим. процесса. Авторы считают, что добавки HCl в ванну в ходе промышленного электролиза целесообразно вводить не в анодное, а в катодное пространство. Н. Х.

68494. **Электролитическое восстановление салициловой кислоты до салицилового альдегида. Удупа, Дей** (Electrolytic reduction of salicylic acid to salicylaldehyde. Udupa H. V. K., Dey B. B.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 465—473. Discuss., 473 (англ.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1954, 33934).

68495. **Электролиз расплавов $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Есин О. А., Чечулин В. А.,** Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 1, 109—111

Проводился электролиз расплавов $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ при 1370—1440°. Катодом служили жидкие чугун или Cu, анодом — угольные стержни. Найдено, что основными катодными продуктами являются Si и Al. Выход по току (ВТ) для Si изменяется от 38 до 71% и зависит от вязкости шлака, а ВТ Al не превышает 24%. Меньший ВТ Al согласуется с бо́льшим изобарным потенциалом образования Al_2O_3 и теплотами образования их интерметаллич. соединений с катодом. Показано также, что анодное растворение Si из сплавов Fe-Si и Cu-Si

в шлаках различного состава происходит с ВТ 90—104%. Б. Лепинских

68496. **Напряжение разложения окислов металлов, растворенных в расплавленной буре. Делимарский Ю. К., Назаренко Г. Д.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, 4, 890—896

Методом (*I*, *V*)-кривых определены потенциалы разложения (ПР) окислов CuO, Ag_2O, MgO, ZnO, CdO, Tl_2O, SnO_2, PbO, Sb_2O_3, Bi_2O_3, Cr_2O_3, MoO_3, WO_3, Mn_2O_3, Fe_2O_3, CoO, NiO (5 мол.%), растворенных в расплавленной буре (РБ) при 840—940°. Применялись игольчатые электроды: W-катод и Pt-анод. При электролизе на катоде выделялись соответствующие металлы. При 840° ряд металлов в РБ имеет вид Na, Cr, Mo, Fe, Mn, W, Zn, Sb, Ni, Sn, Cd, Bi, Tl, Co, Pb, Cu, Ag и отличается от других рядов в расплавах (РЖХим, 1956, 22101; 34131), что объясняется хим. взаимодействием между компонентами расплава. К этому же выводу приводит сопоставление теплот образования чистых окислов с теплотами образования тех же окислов в РБ. ПР окислов металлов в РБ выше ПР чистых окислов. На основании величин ПР следует предположить образование прочных хим. соединений кислых окислов с бурой. А. Колотий

68497. **Плотности тока, потенциалы и весовые потери металлов в гальванических элементах с акцепторами электронов H_3O^+ и O_2. Виккерт, Вир, Яп** (Stromdichten, Potentiale und Metallverluste in galvanischen Elementen mit den e-Nehmern H_3O^+ und O_2. Wickert K., Wiehr H., Jaap E.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 1, 6—17 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовалась зависимость от pH и от присутствия некоторых ингибиторов плотности тока (*i*), потенциала (ε) и весовых потерь (Δm) катодов из Fe, Ni, Al, Zn, а также Fe-анодов в 0,1 н. NaCl. Католит содержал 40 *мг/л* O_2, анолит — 0,3 *мг/л* O_2. Исследовалось также влияние на *i* и *E* конц-ии NaCl (C_{NaCl}) и O_2 (C_{O_2}). Для всех исследованных катодов наблюдается рост *i* и *E* с ростом C_{O_2}. По виду (*i*, pH)- и (*E*, pH)-кривых в щел. области катоды можно разбить на две группы: металлы одной из них характеризуются максимумом *i* и *E* при pH ~ 12—13, остальные металлы — падением *i* и *E* с ростом pH от 9. До pH 9 металлы обеих групп имеют одинаковую форму (*i*, pH)- и (*E*, pH)-кривых: максимум при pH ~3—4 и независимость *i* и *E* от pH при pH от 4 до 9. Для Fe-анодов (*i*, pH)- и (*E*, pH)-кривые имеют различный по направлению ход. На примере Fe-катода показан рост *i* и падение *E* с ростом C_{NaCl} до 1,5 *г/л* и независимость *i* и *E* от C_{NaCl} при ее увеличении до 6 *г/л*. Δm для всех исследованных металлов в области независимости *i* и *E* от pH также не зависят от pH. Г. Флорианович

68498. **Электродвижущая сила и структурные свойства системы MnO_2. Максуэлл, Терск** (Electromotive force and structural relations in the MnO_2 system. Maxwell K. H., Thirsk H. R.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955. 390—408. Discuss., 408—409 (англ.) См. РЖХим, 1956, 50375.

68499. **Развитие полярографии в Венгрии. Эрдей** (Die Entwicklung der Polarographie in Ungarn. Erdey L.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 9, № 1—4, 17—25 (нем.; рез. англ.)

Обзор. В. Л.

68500. **Новые направления в полярографии. Гейровский** (Neuere Richtungen in der Polarographie. Heyrovsky J.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 9, № 1—4, 3—16 (нем.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 41 назв. В. Ш.

68501. **Общие сведения об осциллографической полярографии. Гейровский** (Allgemeines über oszillographische Polarographie. Heyrovský J.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 9, № 1—4, 73—91 (нем.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 10 назв. В. Ш.

68502. **Применение катодного осциллографа в полярографии с переменным током. Гейровский** (Anwendung des Kathodenstrahloscillographen in der Polarographie mit Wechselstrom. Heyrovský Jaroslav), Chem. Technik, 1957, 9, № 5, 257—261 (нем.)

68503. **Исследования в области полярографического анализа. Части 25, 26. О полярографии с линейно изменяющейся силой тока. I, II. Исибаси, Фудзинага** (ポーラログラフによる分析化學的研究.第25報, 電流規正ポーラログラフイー. その1. 第26報. 電流規正ポーラログラフ. その2. 電流. 電位曲 線. 石橋雅義, 藤永太一郎), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, 24, № 8, 375—378; № 11, 525—528 (японск.; рез. англ.)

25(I). Разработан метод полярографирования с линейно изменяющейся силой тока (метод ИФ), при котором в цепь ячейки включено последовательно высокое сопротивление ($R > 10$ *Мом*) и прилагаемое напряжение (*V*) доходит до нескольких сотен *в*. Приведено сравнение ИФ-метода с обычным (Гейровского — Шиката (ГШ)), а также с методом Лингейна — Кольтгофа (ЛК), в котором *V* имеет порядок десятка *в* и *R* до 100 *ком*. Путем сравнения полярограмм восстановления O_2 в 0,005 н. KCl, снятых 3 методами, а также на основании осциллографич. наблюдений сделан вывод, что ИФ представляет собой электролиз (Э) при заданной силе тока (*i*), ГШ — Э при заданном потенциале (*E*), ЛК — промежуточный случай, когда при Э изменяется как *i*, так и *E*; отмечается, что при ИФ-методе на полярограмме O_2 полностью исчезает максимум. В пределах жизни капли при ИФ происходит изменение *E* с *t* (*t* — время) и *i* = const, при ЛК с *t* изменяются и *i* и *E*, при ГШ с *t* изменяется *i*, а *E* = const.

26(II). Приведены полярограммы восстановления Pb^{2+} в р-рах HCl (р-р *а*) и $CdCl_2$ (р-р *б*), снятые методами ГШ и ИФ. ИФ-волны в р-рах *а* и *б* различны, так как при малых *t* (когда мала поверхность капли и поэтому велика плотность тока) наряду с Pb^{2+} восстанавливается соответственно Cd^{2+} или H^+. Из ур-ния Нернста для случая металла, образующего амальгаму, выведены ур-ния ИФ-волн. Показано, что $E_{1/2}$, найденный по ИФ-волне, при *E*, отвечающем максим. значению (перед отрывом капли), в пределах нескольких *мв* совпадает с $E_{1/2}$ волн ГШ. Сообщение 24 см. РЖХим, 1957, 48261. С. Майрановский

68504. **Диффузия электролитов и полярографический метод. Коэффициенты диффузии Zn^{2+} в водных растворах KCl и KNO_3 различной концентрации. Гохштейн Я. П.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 2, 403—409 (рез. англ.)

Коэф. диффузии иона Zn^{2+} в р-рах KCl (0,05—4,0 *M*) и KNO_3 (0,05—2,5 *M*) измерены дифракционным микрометодом (ДМ) (РЖХим, 1956, 6477) и полярографич методом. Найденные величины сравниваются со значениями, полученными капиллярным методом (РЖХим, 1955, 54740, 54741) и рассчитанными по теории Онзагера. Данные ДМ отличаются от данных полярографич. метода, рассчитанных по ур-нию Ханса и др. (РЖХим, 1956, 9475), на 3—4%, рассчитанных по ур-нию Штакельберга — Штрелова (РЖХим, 1954, 42787), на 4—9% для р-ров KCl и на 18—30% для р-ров KNO_3. Данные капиллярного метода значительно расходятся с данными ДМ и полярографич. метода; значения, рассчитанные по теории Онзагера, совпадают с эксперим. в очень разб. р-рах (до 0,1 *M* KCl и 0,05 *M* KNO_3). Ю. Плесков

68505. **Полярографическое поведение сульфидных ионов. Трифонов** (Полярографски отнасяния на сулфидните йони. Трифонов А с.), Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1956, **4**, 21—34 (болг.; рез. русск., нем.)

Исследована найденная автором более отрицательная анодная волна сульфидных ионов (СИ). Найдено, что i (пр.) этой волны изменяется линейно с высотой столба Hg. Доказана адсорбционная природа этой волны, которая обусловлена покрытием электрода пленкой HgS; с ростом конц-ии СИ i (пр.) достигает предельной величины, из которой найдена предельная поверхностная конц-ия HgS $1{,}2\cdot10^{-9}$ *моль/см²*.

С. Майрановский

68506. **Полярографические исследования ароматических комплексов хрома. Фурлани, Фишер** (Polarographische Untersuchungen an den Aromaten-Komplexen des Chroms. Furlani Claudio, Fischer Ernst Otto), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 4, 481—483 (нем.)

В безводн. метанольно-бензольном (4 : 1) р-ре на фоне 0,5 н. LiCl, 0,3 н. NaOH и 0,5 н. LiOH + 0,5 н. CH_3COOH исследовано полярографич. поведение комплексов Cr с бензолом (РЖХим, 1956, 31708; 1957, 30299): $(C_6H_6)_2Cr$ (**I**) и $[(C_6H_6)_2Cr]^+$ (**II**). Показано, что **I** дает анодную волну (В) с $E_{1/2} \approx -0{,}81$ *в* (относительно 0,5 н. к. э. в том же р-ре), отвечающую окислению в **II** ($n = 1$); **II** дает В восстановления (до **I**) с почти тем же $E_{1/2}$. Обе В подчиняются ур-нию Ильковича, при одинаковых конц-иях (C) **I** и **II** i (пр.) одинаковы. Коэф. диффузии **I** и **II** при 19,2° равны $9{,}1\cdot10^{-6}$ *см²сек⁻¹*. При одновременном присутствии в р-ре **I** и **II** наблюдается одна анодно-катодная В. i (пр.) обеих В пропорционален $\sqrt{h}$ (h — высота столба Hg). Показано, что анодная В полностью обратима, ее $E_{1/2}$ не зависит от C; катодная В не полностью обратима, ее $E_{1/2}$ становится отрицательнее с ростом C. Установлено, что при окислении на воздухе р-ра **I** в нем образуется **II**.

С. Майрановский

68507. **Полярографическое исследование алкалоидов. I. Лавречек, Юкич-Маркушич** (Polarografsko ispitivanje alkaloida. I. Lovreček B., Jukić-Markušić T.), Croat. chem. acta, 1956, **28**, № 4, 255—259 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Изучена небольшая предволна, появляющаяся перед каталитич. разрядом ионов водорода в присутствии хинидина (**I**) в 0,1 н. HCl. Установлено, что эта волна является адсорбционной, и по ур-нию Брдички (Brdička R., Z. Elektrochem., 1942, **48**, 278) найдено кол-во молекул в слое **I** на поверхности Hg: $9{,}3\cdot10^{13}/n$ молекул на 1 *см²*, где n — число электронов, участвующих в электродном процессе, отвечающем восстановлению адсорбированного **I** (предполагается $n = 2$).

С. Майрановский

68508 Д. **Исследование кинетики электрохимического окисления бензилового и некоторых других спиртов на платиновом электроде в кислых растворах. Чжоу Шао-минь.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1957

См. также: Электроосаждение металлов 68327. Полярография 68706, 69195, 69196. Электропроводность 68427, 68428. Методика электрохим. измерений 68460, 69242.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

68509. **Изменение во времени поверхностного натяжения водных и неводных систем. Зигнер, Бернейс** (Zum zeitlichen Gang der Oberflächenspannung wässeriger und nicht-wässeriger Systeme. Signer R., Berneis K.), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 4, 261—262 (нем.)

При исследовании скорости протекания столба жидкости через узкий капилляр, полностью ею смачиваемый и наклоненный под небольшим углом к горизонтальной плоскости, установлено, что скорость перемещения (V) мениска зависит от времени существования пленки, смачивающей поверхность капилляра. По свежеобразованной пленке мениск перемещается наиболее быстро, по мере же ее старения V постепенно снижается, достигая некоторого постоянного значения, практически не изменяющегося в течение длительного времени. Из исследованных жидкостей такому старению подвергаются пленки водн. р-ра амилового спирта и нитробензола и не стареют пленки водн. р-ра этанола и петр. эфира. Причина старения, по мнению авторов, связана со снижением во времени поверхностного натяжения пленки (у нитробензола вследствие адсорбции воды, находящейся в нем в виде следов).

А. Таубман

68510. **О возможном различии состава и о соотношении вязкостей двухсторонней пленки и поверхностного слоя раствора мыла. Трапезников А. А.**, Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 2, 252—255

На основании измерений поверхностной вязкости (η) сопоставлены структурно-механич. свойства двусторонних жидких пленок (ДЖП) и адсорбционных слоев (АС), образованных в р-ре смешанного мыла пальмитат Na — олеат Na. Р-р нагревался до 40° и быстро охлаждался до 18°, что позволяло, по мере выпадения пальмитата, наблюдать за объемным старением р-ра и влиянием этого процесса на свойства ДЖП и АС. Показано, что АС свежего р-ра обладают высокой η, которая сохраняется некоторое время на одном уровне, а затем быстро снижается до ничтожно малых значений; у ДЖП η вначале имеет в ~ 2—3 раза меньшее значение, которое также падает, но значительно медленнее. При некотором времени старения η ДЖП и АС сближаются и, таким образом, соотношение между ними изменяется. Это показывает, что состав АС в ДЖП и на поверхности р-ра заметно отличается, вследствие того что при образовании АС в них может происходить адсорбционное фракционирование компонентов с различными поверхностной активностью и η.

А. Таубман

68511. **Толщина насыщенной гелиевой пленки выше и ниже λ-точки. Хэм, Джэксон** (The thickness of the saturated helium film above below the λ-point. Ham A. C., Jackson L. C.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A240**, № 1221, 243—264 (англ.)

Более подробное описание методики и результатов исследований, опубликованных ранее (РЖХим, 1956, 25044).

В. А.

68512. **Введение в изучение адсорбционных явлений. Курти** (Einführung in das Studium der Adsorptionserscheinungen. Courty Clement), Österr. Chem.-Ztg., 1957, 58, № 9-10, 117—123 (нем.)

Сокращенное изложение доклада Курти.

Н. Ф.

68513. **Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции,** Сб. трудов конференции по адсорбции, 19—22 апреля 1955 г. в Москве. М., МГУ, 1957, 1—361

Содержание (цифры указывают №№ страниц оригиналов): Поверхностные окислы и адсорбционные свойства активных углей, Дубинин М. М., 9—33. Влияние химического строения поверхности саж и их графитирования на изотермы и теплоты адсорбции паров, Авгуль Н. Н., 34—52. О значении электрохимических методов для исследования свойств поверхностных соединений, Фрумкин А. Н., 53—58. Исследование адсорбированных газов и поверхностных соединений методом

контактной разности потенциалов, Бурштейн Р. Х., 59—64. Поверхностное окисление углей, Веселовский В. С., 65—68. Об адсорбции неполярных веществ на окисленной и графитированной сажах, Храпова Е. В., 69—72. Адсорбция водорода, этилена и кислорода на конденсированных слоях металлов, Кавтарадзе Н. Н., 73—78. К вопросу о влиянии химии поверхности графитовых тел на адсорбцию веществ разного строения, Киселев А. В., 79—82. Химическое строение силикагеля и его адсорбционные свойства, Киселев А. В., 90—128. Влияние дегидратации и гидратации поверхности пористых стекол на их адсорбционные свойства, Жданов С. П., 129—145. Изотермы адсорбции паров бензола на поверхностях окислов, обработанных фтористым бором, Баллод А. П., Топчиев А. В., 146—154. Дегидратация алюмосиликатных катализаторов и составляющих их гидрогелей, Калико М. А., 155—165. Об абсолютных изотермах адсорбции воды на пористых стеклах, Добычин Д. П., 166—169. Влияние термической и паровой обработки на структуру и адсорбционные свойства алюмосиликатного катализатора, Никитин Ю. С., 170—174. Получение метилированного силикагеля и его адсорбционные свойства, Щербакова К. Д., 175—177. О роли водородной связи в адсорбции, Цицишвили Г. В., 178—179. К вопросу о структуре, химии поверхности и адсорбционных свойствах адсорбированной воды, Жиленков И. В., 251—253. вание изменения природы поверхности и структуры туфового материала в процессе выветривания и образования природных сорбентов, Быков В. Т., 184—188. Некоторые особенности сорбции паров опоками Поволжья. Слисаренко Ф. А., 189—191. Абсолютные изотермы адсорбции паров бензола на асканглине, аскангеле и гумбрине, Цицишвили Г. В., 192—195. Сорбция органических кислот из масел на волжских опоках, Грязев Н. Н. 196—198. Инфракрасные спектры поверхностных соединений на силикатных сорбентах, Теренин А. Н., 206—222. Диэлектрические свойства поверхностных гидратов и адсорбционных слоев на силикагеле и аэросиликагеле, Курбатов Л. Н., 223—242. К вопросу о люминисцирующих молекулах воды, Веденеева Н. А., 243—245. О приложении инфракрасной спектроскопии к изучению явлений адсорбции и катализа, Бабушкин А. А., 246—250. К вопросу о диэлектрических свойствах силикагелей, Дубинин М. М., 180—183. Исследо- Проблема разделения и противопоставления различных компонент адсорбционной энергии в рядах теплоты смачивания, Ильин Б. В., 254—256. К вопросу о взаимодействии гидроксила с молекулами ароматических соединений, Соколов Н. Д., 257—259. К вопросу о кислотно-основном механизме адсорбции углеводородов. Эльтеков Ю. А., 260—264. Структурные особенности пограничных слоев, Дерягин Б. В., 265—267. Об адсорбционных свойствах крахмала, Назаров В. И., 263—270. О промежуточных поверхностных формах в катализе Баландин А. А., 277—310. Роль поверхностных соединений при изучении каталитической дегидратации спиртов над окисью алюминия и алюмосиликатными катализаторами, Топчиева К. В., Юн-Пин К., Смирнова И. В., 311—323. О дублетном механизме мультиплетной теории и принципе детального равновесия, Ерофеев Б. В., 324—328. Влияние повышенных давлений на механизм дегидратации этилового спирта, Антипина Т. В., 329—332. Парофазная этерификация уксусной кислоты и диэтилового эфира на окисных контактах, Юн-Пин К., 333—340. Электронномикроскопические данные по строению алюмосиликатов. Берестнева З. Я., 346—348. О хемосорбции и окислении сернистого ангидрида на твердых катализаторах при нормальной температуре, Давтян О. К., 349—356. Н. Ф.

68514. **Ступенчатая адсорбция криптона на кристаллическом железе.** **Хауль, Суорт** (Stufenförmige Krypton-Adsorption an Eisenkristallen. Haul R. A. W., Swart E. R.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 3, 380—384 (нем.)

Объемным методом, позволяющим надежно измерять адсорбцию при 10^{-4} *мм* рт. ст., при т-рах —196 и —183° сняты изотермы адсорбции Kr на кристаллич. Fe (I), полученном восстановлением синтетич. магнетита током H_2 при 300°, на образце спеченного при 900° магнетита (II) и на смеси I с синтетич. ферритом магния (III) (Fe : Mg = 9 : 1). При —196° и $p/p_s \approx 3 \cdot 10^{-4}$ на изотермах I и II наблюдаются резкие вертикальные скачки; при —183° (выше крит. т-ры адсорбционного монослоя) в этой области p/p_s в случае I скачка нет, а в случае II есть слабо выраженная ступенька. В интервале p/p_s 0,2—0,9 на изотерме II наблюдаются, кроме того, менее четкие ступеньки в областях заполнения второго и последующих слоев как при —196, так и при —183°. Эти факты объясняются двумерной конденсацией Kr в адсорбционном слое благодаря энергетич. однородности значительной доли ($\sim 1/3$) поверхности I и меньшей однородности поверхности II. Этот вывод подтверждается изотермой адсорбции Kr на заведомо неоднородном образце III при —196°, на которой никаких скачков нет. З. Высоцкий

68515. **О влиянии освещения на измерения адсорбции газов.** **Розенберг, Мартел** (Concerning the effect of illumination upon measurements of gas adsorption. Rosenberg Arthur J., Martel Charles S., Jr), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 4, 512 (англ.)

Обнаружена десорбция Kr с поверхности порошка Ge при освещении маломощной (0,5 *ва*) лампой накаливания, помещенной в сосуд Дьюара с жидким N_2, окружающим адсорбент; десорбция особенно велика при давлениях Kr в несколько μ и пропорциональна интенсивности освещения. Этот факт противоречит ожидавшейся фотохим. активации поверхности полупроводника Ge и объяснен нагреванием адсорбента при поглощении им части (по расчету $\sim$ 0,6%) лучистой энергии, исходящей от лампы. Это объяснение подтверждено подобными наблюдениями в случаях Kr и O_2 на окисленном Ge, а также Kr на чистом и окисленном Ge, на графите и TiO_2. Напр. 50-*вт* лампа, подвешенная на расстоянии $\sim$ 60 *см* над сосудом Дьюара диам. $\sim$7,5 *см*, повышает т-ру 0,17 *г* графита, находящегося в атмосфере Kr с давл. 3 μ, с 77,8 до 79,0° K. Сделан вывод о необходимости исключения попадания света в адсорбционное пространство при точных измерениях. З. Высоцкий

68516. **Тепловые эффекты при хемосорбции кислорода на никеле; сравнительное исследование на порошкообразном никеле и на полученных сублимацией пленках.** **Делл, Клемперер, Стоун** (Thermal effects in the chemisorption of oxygen on nickel: a comparative investigation using powders and evaporated films. Dell R. M., Klemperer D. F., Stone F. S.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 11, 1586—1588 (англ.)

Изучена при 20° хемосорбция (ХС) O_2 на пленках, полученных испарением и на порошках Ni, полученных восстановлением оксалата Ni (РЖХим, 1955, 20885). Отношение числа хемосорбированных атомов O к числу поверхностных атомов Ni на порошках 2—3, на пленках $\sim$1; оно зависит от т-ры, давления (p), пористости и скорости рассеяния теплоты адсорбции Q. При медленном отводе тепла на поверхности образуются островки полимолекулярных слоев NiO. При $p > 50$ *мм* рт. ст. наблюдается даже пирофорность Ni. В калориметрич. опытах для повышения точности определения Q O_2 разбавлялся слабо хемосорбирующейся N_2O, медленно разлагающейся в присутствии Ni на O_2 и N_2. Наблюдавшееся постоянство Q авторы объ-

ясняют тем, что вводимая каждый раз порция O_2 (или смеси O_2 и N_2O) адсорбируется преимущественно на свободной части поверхности; когда поверхность полностью покрыта хемосорбированным O, Q резко падает от 90 *ккал/моль* на порошках и 140 *ккал/моль* на пленках до значения, соответствующего Q O_2 на NiO. Изменение величины поверхности пленки Ni по данным адсорбции Kr до и после ХС O_2 свидетельствует о спекании образца при ХС. Различие в значениях Q на порошках и пленках авторы приписывают не только высокой степени чистоты поверхности пленки, но и значительной степени неоднородности. Ю. Эльтеков

68517. **О скоростях диффузии и сорбции газа, подчиняющихся уравнению Еловича. Фрёйнд** (Diffusion and gas sorption rates obeying the Elovich equation. Freund Thomas), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 713 (англ.)

Проанализированы литературные и собственные данные по скорости сорбции H_2 на пористых катализаторах MnO, MnO-Cr_2O_3, MnO-Al_2O_3 и Ru-Al_2O_3. Показано, что константы α и t_0 ур-ния Еловича, вычисленные по кинетич. ур-нию Сезерленда и Уинфилда (РЖХим, 1955, 28623), выведенному для случая сорбции газа с лимитирующей стадией — кнудсеновской диффузией в порах, хорошо согласуются с найденными экспериментально в интервалах давл. 0,15—66 *см* рт. ст., т-р 100—218° и времени опыта от 0,3 сек. до 74 час. Сделан вывод о применимости ур-ния Сезерленда и Уинфилда в ряде случаев, когда скорость сорбции газов на пористых катализаторах описывается ур-нием Еловича. З. Высоцкий

68518. **Давление паров фосфорной кислоты при высоких температурах и давлениях. Хандлос, Никсон** (Vapor pressure of phosphoric acid at high temperature and pressure. Handlos A. E., Nixon A. C.), Industr. and Chem., 1956, **48**, № 10, 1960—1962 (англ.)

Исследована адсорбция H_2O, N_2 и их смесей на целите VIII (инфузорная земля с глинистой связкой), пропитанном р-ром фосфорной к-ты и применяемом в качестве катализатора для гидратации этилена, полимеризации олефинов и т. д. Кол-во адсорбированного в-ва находится взвешиванием на крутильных весах, помещенных в сосуд из нержавеющей стали, в котором поддерживается т-ра 300° и давл. до 90 *атм*, что соответствует условиям работы катализатора. Для сравнения проведены также измерения с целитом до пропитки фосфорной к-той. Результаты в сопоставлении с данными других авторов свидетельствуют о том, что фосфорная к-та находится в виде HPO_3, а целит является инертной подложкой, покрытой слоем к-ты. А. Лихтер

68519. **Исследование поверхностной кислотности катализатора крекинга. Ричардсон, Бенсон** (A study of the surface acidity of cracking catalyst. Richardson Ryden L., Benson Sidney W.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 4, 405—411 (англ.)

С помощью кварцевых пружинных весов в интервале 20—300° изучена кинетика десорбции паров органич. оснований — пиридина (I) и триметиламина (II) с образцов синтетич. алюмосиликатного катализатора (К) крекинга. В адиабатич. калориметре измерены теплоты q адсорбции II на образцах К с различной каталитич. активностью; q равны 33 и 38 ± 6 *ккал/моль*, что свидетельствует о сильном кислотно-основном взаимодействии. Адсорбированные I и II состоят из 2 фракций, резко различающихся по скорости десорбции. Поверхностная кислотность (ПК) принималась пропорциональной медленно десорбируемой доле I и II, более прочно связанной с поверхностью К. Показано, что: 1) кинетика десорбции подчиняется ур-нию 1-го порядка; 2) скорость десорбции v лимитируется диффузионным торможением в порах К (v зависит от размера гранул К и мол. веса адсорбата, энергия активации десорбции ~3 *ккал/моль*); 3) ПК слабо зависит от т-ры, в связи с чем сравнительные измерения ПК можно производить при 20°; 4) ПК увеличивается с ростом остаточной влаги в К; 5) ПК изменяется симбатно с каталитич. активностью К. З. Высоцкий

68520. **Свойства жидкостей, содержащихся в капиллярах. Часть I. Прибор для определения температур замерзания и кипения конденсатов в капиллярах. Пури, Майер** (Studies in the properties of capillary-held liquids. Part I. An apparatus for determining freezing and boiling points of capillary condensates. Puri Balwant Rai, Myer Y. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 2, B52—B57 (англ.)

Измерены т-ры замерзания t_1 и кипения t_2 жидкости, сконденсированной в капиллярах сорбента (С). Навеска С (силикагель, бентонит) выдерживалась определенное время в вакуумном эксикаторе в парах жидкости (вода, бензол). Жидкость заполняла поры С до определенного радиуса r в зависимости от продолжительности конденсации, после чего С помещался в термостатированную колбу, и измерялось давление пара p над С. Получены кривые зависимости p от t при разных степенях заполнения α капилляров. Экстраполяция этих кривых к p 760 *мм* дает t_2, излом на кривой при охлаждении указывает t_1. r определялись для каждого α по ф-ле Кельвина. С уменьшением r t_2 повышалась, а t_1 понижалась. Изменение t_2 доходит до 45—50° для бензола и до 25 для воды при $r \approx 10$ А независимо от природы С. См. РЖХим, 1956, 21946. А. Клячко

68521. **Точки кипения адсорбированных жидкостей. Пури, Кханна, Майер** (Boiling points of adsorbate liquids. Puri Balwant Rai, Khanna Som Nath, Myer M. P.), Sci. and Culture, 1957, **22**, № 9, 518—519 (англ.)

Исследовано повышение т-р кипения C_6H_6, $CHCl_3$, диоксана, ацетона и C_2H_5OH, адсорбированных порами различных размеров. Вплоть до радиусов пор ~ 16 А термодинамич. расчеты согласуются с измерениями. В более тонких капиллярах измеренные т-ры кипения выше теоретических, что объясняется неприменимостью ф-лы Кельвина в этом случае и изменениями в плотности и поверхностном натяжении в очень тонких капиллярах (Emmett P. H., Chem. Rev., 1948, **43**, 69). Т-ры кипения незначительно зависят от природы адсорбента. В. Анзигитов

68522. **Параметр «k» при определении удельной поверхности методом Гаркинса. Матьюс** (Harkins' parameter 'k' in surface area measurements. Mathews D. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 15, 465 (англ.)

По изотермам адсорбции N_2 при 77° K рассчитаны уд. поверхности (методом БЭТ) и определены значения параметра k метода Гаркинса и Джуры для 19 порошков с различными физ. и хим. свойствами. Для испытанных порошков величина k меняется от 2,13 до 6,32. Сделан вывод, что неопределенность параметра k требует большой осторожности при пользовании методом Гаркинса и Джуры. А. Клячко

68523. **Исследование адсорбции анионов на металлических поверхностях с помощью радиоактивных индикаторов. Сообщение 1. Швабе, Вагнер, Вейсмантель** (Untersuchung der Adsorption von Anionen an Metalloberflächen mit Hilfe radioaktiver Indikatoren. 1. Mitt. Schwabe K., Wagner K., Weißmantel Ch.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **206**, № 5-6, 309—320 (нем.)

С помощью радиоактивных C^{14} и J^{131} и сцинтилляционного счетчика измерена адсорбция J^- и CN^- из ~ 0,0033 M р-ров NaJ и NaCN на пластинках из Pt, Ni и Ag, а также взаимное вытеснение адсорбированных

J^- и CN^-. Найдено, что CN^- адсорбируется в виде прочно связанного с поверхностью монослоя, а J^- — в кол-ве, соответствующем 2 монослоям, причем 2-й слой адсорбируется слабо на монослое, имеющем, по-видимому, дипольную структуру. Адсорбция CN^- возрастает в ряду Pt, Ag, Ni в ~ 2 раза. Показано, что CN^- может полностью вытеснять J^- из адсорбционного слоя, но J^- не вытесняет CN^-. На Ag и Ni адсорбированный J^- вступает затем в хим. р-цию с металлом. З. Высоцкий

68524. **Адсорбция катионов пеной анионных веществ.** **Уоллинг, Рафф, Торнтон** (The adsorption of cations by anionic foams. Walling Cheves, Ruff Edgar E., Thornton James L., Jr), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 4, 486—489 (англ.)

Исследован состав пены, образованной из водн. р-ров Na-солей пальмитоилметилтаурина и додецилбензолсульфокислоты при конц-иях, превышающих крит. конц-ии мицеллообразования, и содержании в этих р-рах катионов 1-, 2- и 3-валентных металлов. Показано, что эти ионы избирательно адсорбируются в поверхностном слое р-ра, частично замещая в слоях противоионов мицелл ионы Na. Особенно резко это проявляется у многовалентных ионов (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}); 1-валентные ионы по адсорбционной способности располагаются в ряд $H^+ \sim Ag < Na^+ < K^+ < NH_4^+$. Степень замещения Na-иона увеличивается с возрастанием отношения конц-ии замещающего иона к конц-ии поверхностно-активного в-ва в мицеллярной форме. Адсорбция катионов заметно изменяет свойства пены, и в присутствии даже небольших кол-в Ca, Mg и Zn-ионов, а также NH_4^+ пена содержит значительно больше жидкости, причем плотность упаковки поверхностно-активных молекул в пленках возрастает. А. Таубман

68525. **Абсолютные величины некоторых металлических поверхностей.** **О'Коннор, Улиг** (Absolute areas of some metallic surfaces. O'Connor Thomas L., Uhlig Herbert H.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 4, 402—405 (англ.)

Методом БЭТ при —183° с этаном в качестве адсорбата определены факторы шероховатости f металлич. поверхностей: 1) восстановленного в H_2 железа армко ($f = 1,2$); 2) шлифованной фольги из нержавеющей стали «18-8» после травления (35°, 10 мин.) в смеси конц. HCl и H_2SO_4 1 : 1 ($f = 4,1$); 3) после травления (90°, 10 мин.) в смеси конц. HNO_3 и HF 3 : 2 ($f = 1,4$); 4) электрополированной (глицерин-фосфорнокислый электролит) нержавеющей стали ($f = 1,1$); 5) сублимированной в вакууме пленки Fe, испаряющейся с Fe-проволоки, нагретой током до 1000—1100° (f от 5 до 10 в зависимости от толщины пленки); 6) сублимированной пленки Fe, испаряющейся с Fe-проволоки, намотанной на W-нить и нагретую до 1300° ($f = 1,8$). Уменьшение f в последнем случае объясняется спеканием пленки в результате ее нагревания. Наибольшие отклонения от измеренного среднего значения уд. поверхности не превышают 4%. Полученные результаты согласуются с рядом литературных данных, полученных описанным и другими методами (хемосорбция, радиоактивные индикаторы). З. Высоцкий

68526. **Методика авторадиографии при исследовании распределения флотационных реагентов на поверхности частиц сульфидных минералов.** **Плаксин И. Н., Старчик Л. П., Тюрникова В. И.,** Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 3, 187—189

См. также РЖХим, 1957, 63219.

68527. **Газожидкостная хроматография.** **Филлипс** (Gas — liquid chromatography. A review. Phillips Courtenay), Svensk kem. tidskr., 1957, **69**, № 4, 199—212 (англ.)

Обзор. Библ. 19 назв.

68528. **Теория и практика жидкостной распределительной хроматографии фенолов.** **Уайт, Вогэн** (The theory and practice of liquid-liquid partition chromatography of phenols. White D., Vaughan G. A.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 5, 439—449 (англ.; рез. нем., франц.)

Процесс разделения фенола и крезолов методом распределительной хроматографии (носитель — силикагель; стационарная фаза — вода; подвижная — циклогексан) осложняется наличием адсорбции, для устранения которой вместо силикагеля применен целит; в этом случае эффективность колонки длиной 20 *см* достигает 600 теоретич. тарелок, но пики несимметричны. Чтобы достичь полного разделения, следует пользоваться вместо воды буферными р-рами. Дается вывод соотношения между фактором разделения, объемами стационарной и подвижной фаз и числом теоретич. тарелок, на основе которого разработаны методы определения фенола в смеси сырых фенолов и разделения *о*-, *м*- и *п*-крезолов в крезоловой фракции. Б. Анваер

68529. **Исследование поверхностных процессов с помощью ионообменной автохроматографии.** **Кребил, Спинкс** (Surface studies using ion exchange autochromatography. Krehbiel Ruth E., Spinks J. W. T.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 4, 294—300 (англ.)

Подробное изложение работы (РЖХим, 1957, 37335). Н. Ф.

68530. **Шкала избирательности поглощения некоторых двухвалентных катионов на дауэксе-50.** **Боннер, Смит** (A selectivity scale for some divalent cations on Dowex 50. Bonner O. D., Smith Linda Lou), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 3, 326—329 (англ.)

Приводится сводка результатов определений относительной сорбируемости ряда 2-валентных катионов в зависимости от степени насыщения ионита на образцах дауэкс-50 с содержанием 4, 8 и 16% дивинилбензола. Установлена следующая последовательность относительной сорбируемости: $UO_2^{2+} < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$. Вычисления проведены с учетом коэф. активности в р-ре; установлен параллелизм между величинами коэф. активности и сорбируемости. Приводится исправленный ряд относительной сорбируемости 1-валентных катионов: $Li^+ < H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ + Ag^+ < Tl^+$. Измерены максим. величины набухаемости всех образцов катионитов во всех исследованных ионных формах. В. Анохин

68531. **О равновесии обмена ионов водорода с катионами щелочных металлов на смолах.** **Гутьеррес-Риос, Пино-Васкес** (Sobre el equilibrio de cambio entre iones hidrogeno y cationes alcalinos, con resinas. Gutierrez Rios Enrique, Pino Vazquez Carmen del), An edafol. y fisiol. veget., 1956, **15**, № 11, 725—780 (исп.; рез. нем.)

На основе анализа собственного и литературного эксперим. материала авторы приходят к выводу о существовании линейной зависимости между логарифмом константы обмена K_a (с учетом коэф. активности в р-ре) и отношением сорбированных катионов n_M/n_H: $\lg K_a = \lg \overline{K}_a - b n_M/n_H$, где $\overline{K}_a$ — предельное экстраполированное значение, равное термодинамич. константе обмена. В свою очередь, величина $\overline{K}_a$ равна отношению квадратов радиусов r гидратированных ионов. Величина r_H зависит от отношения n_M/n_H, но не зависит от природы катиона M^+. Авторы заключают, что $\overline{K}_a = K_a/\beta$, где β определяется ур-нием $\lg\beta = -n_M/r_M^3 n_H$. Изложенные представления дают возможность вычислять значения коэф.

активности 1-валентных катионов, сорбированных фазой смолы. В. Анохин

68532. **Анионный обмен с растворами сульфата уранила. Изучение влияния высоких концентраций и скорости процесса. Арден, Роули** (Anion exchange in uranyl sulphate solution. High-concentration effects and rate studies. Arden T. V., Rowley Marion), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1709—1713 (англ.)

В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1957, 4018) исследовано поглощение U(6+) из р-ров UO_2SO_4 в пределах конц-ий 0,0066—1,325 *M* по UO_2^{2+} и 0,0081—1,624 *M* по SO_4^{2-} на сильноосновном анионите деацидит FF. Кол-во U(6+), поглощенного из конц. р-ров, превосходит вычисленное на основе предположения о сорбции комплексных анионов $UO_2(SO_4)_3^{4-}$, $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ или $U_2O_5(SO_4)_3^{4-}$. Эта избыточная сорбция может быть отнесена за счет поглощения аниона $U_2O_5(SO_4)_2^{2-}$ или, более вероятно, недиссоциированных молекул UO_2SO_4, в дополнение к нормальному механизму ионного обмена. Скорость сорбции U(6+) из разб. р-ров снижается с повышением pH р-ра вследствие меньшей диффузионной подвижности образующегося при этом аниона $U_2O_5(SO_4)_3^{4-}$ по сравнению с $UO_2(SO_4)_3^{4-}$. В. Анохин

68533. **Сорбция фенолов анионообменными смолами. Хазанов, Кунин, Мак-Гарви** (Sorption of phenols by anion exchange resins. Chasanov M. G., Kunin R., McGarvey F.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 2, 305—309 (англ.)

В развитие прежних работ (Kunin R., McGarvey F. X., Industr. and Engng Chem., 1949, 41, 1265) исследована сорбция фенола на сильноосновных (амберлиты IRA-400, IRA-410, IRA-401 и IRA-411) и слабоосновных (IR-4B и 4 образца новых марок) анионитах при фильтровании воды, содержащей 300 ч. фенола на 10^6 ч. воды при pH 5,9. Изучено влияние на полноту извлечения фенола скорости потока, емкости анионита, изменения pH. Произведены опыты с *м*-крезолом, *бис*-фенолом и октилфенолом. Излагаются представления о механизме адсорбции фенолов за счет образования Н-связей между N-атомом аминогрупп смолы и Н-атомом фенольного гидроксила или между Н-атомом аминогруппы и анионом фенолята. В. Анохин

68534. **Распределение этилового спирта и воды в ионообменниках на смоляной основе. Рюккерт, Самуэльсон** (Die Verteilung von Äthylalkohol und Wasser bei Ionenaustauschern auf Harzbasis. Rückert Heinz, Samuelson Olof), Acta chem. scand., 1957, 11, № 2, 303—314 (нем.)

Исследованы набухаемость и распределение спирта и воды между внешней жидкой фазой и ионитом на образцах катионита дауэкс-50 XI и анионита дауэкс-2 XI в различных их солевых формах. Найдено, что в общем конц-ия спирта в фазе смолы меньше, чем в равновесной с ней жидкой фазе, т. е. что наблюдается эффект высаливания неводн. р-рителя из фазы смолы; только при малых конц-иях спирта у ClO_4^--формы анионита наблюдается небольшой обратный эффект повышения содержания спирта в смоле. По высаливающей способности катионы располагаются в последовательности: $Li^+ < K^+ < Na^+$, а анионы — $ClO_4^- < Cl < SO_4^{2-}$. По величине набухаемости ионные формы ионитов образуют последовательности: $Li^+ > Na^+ > K^+$ и $Cl^- > SO_4^{2-} > ClO_4^-$. У катионитов наблюдается монотонное уменьшение набухания с ростом содержания спирта в смоле; у анионитов кривая набухаемости проходит через максимум. Предложено эмпирич. ур-ние с двумя параметрами, хорошо описывающее форму кривых распределения спирта в зависимости от его содержания во внешнем р-ре. В. Анохин

68535. **Распределение глюкозы между ионообменниками на смоляной основе и смесями этилового спирта с водой. Рюккерт, Самуэльсон** (Die Verteilung von Glukose bei Ionenaustauschern auf Harzbasis in Äthylalkohol-Wassergemischen. Rückert Heinz, Samuelson Olof), Acta chem. scand., 1957, 11, № 2, 315—323 (нем.)

Исследование произведено на тех же ионитах и в тех же ионных формах, как в предыдущей работе (см. пред. реф.). Наблюдается параллелизм между сорбируемостью глюкозы и содержанием воды в фазе смолы при различных составах водно-спиртовой смеси. Теоретич. расчет кривой распределения глюкозы, на основе данных предыдущей работы и растворимости ее в водно-спиртовых смесях, дает лишь грубое приближение, что указывает на необходимость учета специфич. взаимодействия ионов с молекулой глюкозы. В наибольшей степени это взаимодействие проявляется на катионите в Na^+ и K^+-формах. В. Анохин

68536. **Электрохимическое изучение чистых глинистых минералов и их смесей в присутствии четвертичных аммониевых и пиридиниевых соединений. Чакраварти** (Electrochemical studies of pure clay minerals and their mixtures in presence of quaternery ammonium and pyridinium compounds. Chakravarti S. K.), J. Indian Soç. Soil Sci., 1957, 5, № 1, 65—71 (англ.)

Сняты кривые потенциометрич. титрования суспензий чистых минералов: монтмориллонита, каолинита, слюды, вермикулита, бентонита и их смесей в Н-форме в р-рах $Ba(OH)_2$, KOH и NaOH в присутствии 1 н. $BaCl_2$ или органич. четвертичных солей. Показано, что катионообменная емкость (φ) минералов в присутствии Ba^{2+} выше, чем в присутствии крупных органич. катионов. Это объясняется тем, что большие неполярные группы последних экранируют часть поверхности минерала. φ смесей монтмориллонита с каолинитом линейно зависит от состава смеси, что может быть использовано для колич. анализа глин. И. Слоним

68537 Д. **Поверхностное натяжение и адсорбция в растворах некоторых солей калия при разных температурах и концентрациях. Лакинская Н. М.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Одесск. ун-т, Одесса, 1957

См. также: Адсорбция 69092. Хроматография 69185, 69202, 69204, 69211, 69234. Ионный обмен 68556, 70685. Поверхностно-активн. в-ва 68483

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

68538. **Об образовании кристаллических алюмосиликатов. Берестнева З. Я., Константинопольская М. Б., Каргин В. А.,** Коллоидн. ж., 1957, 19, № 2, 138—141 (рез. англ.)

Электронно-микроскопич. снимки показывают совершенно одинаковую картину образования алюмосиликатов (АС) при смешении золей $Al(OH)_3$ (I) с золями кремнекислоты и с суспензиями силикагеля или кварца. По-видимому, во всех случаях с I реагирует истинно растворенная кремнекислота. Ускоренное образование кристаллич. АС может быть осуществлено при встречном движении потоков ионов в электрич. поле 300—400 *в/см* в 5-камерном электродиализаторе, средняя и 2 крайние камеры которого заполнены водой, 2-я — золем кремнекислоты и 4-я — золем I. Синтез кристаллич. АС того же строения с $Al_2O_3 : SiO_2 = 3:1$ происходит при смешении 0,001 н. р-ров $Al(NO_3)_3$ и Na_2SiO_3 при 85—100°. При более низких т-рах (или при большей конц-ии р-ров) получаются лишь аморфные

алюмокремневые гели с шарообразной формой частиц, из-за недостаточной скорости кристаллизации.

И. Слоним

68539. **Изучение структуры в дисперсиях канальной сажи. Вут** (Analysis of structure in channel black dispersions. Voet Andries), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 3, 301—309 (англ.)

Изучены реологич. и электрич. свойства суспензий (С) канальной сажи в минер. масле. Изменение электропроводности и диэлектрич. проницаемости С со скоростью сдвига *G* указывает на образование в них агрегатов, значительно больших, чем элементарные частицы, и не распадающихся даже при больших *G*. В С с добавкой смеси неионного (гилсонита) и ионного (Ва-соли сульфированных углеводородов нефти) стабилизаторов образуются линейные агломераты. В покое они частично свернуты в клубки, при сдвиге разворачиваются и распадаются. В неподвижных нестабилизированных С образуются сетчатые структуры, легко разрушающиеся уже при малых *G*; при нагревании и охлаждении наблюдается сильно выраженный диэлектрич. гистерезис. Микроскопич. и электронномикроскопич. наблюдения подтверждают образование структур в стабилизированных С, не обнаруживаемое реологич. измерениями: для всех стабилизированных С при конц-иях $< 16\%$ найдено ньютоновское течение. По-видимому, структуры разрушаются во время самого измерения; поэтому выводы о структурах С, основанные только на реологич. данных, ненадежны.

И. Слоним

68540. **Упруго-пластические свойства нефтяных битумов. Михайлов Н. В.**, Коллоид. ж., 1955, 17, № 3, 242—246

Изучены упруго-пластич. свойства нефтяного битума марки III, полученного из артемовской нефти, путем наблюдений за кинетикой развития деформации при наложении постоянного напряжения. Битум характеризуется как твердообразное условно-пластическое тело.

Б. Шахкельдян

68541. **Влияние активного наполнителя и растворителя на структурно-механические свойства битумов. Шалыт С. Я., Михайлов Н. В., Ребиндер П. А.**, Коллоидн. ж., 1957, 19, № 2, 244—251 (рез. англ.)

Изучено влияние добавок в битумы активного наполнителя — высокодисперсной извести-пушонки (I) на наибольшую предельную вязкость (η_0) (РЖХим, 1957, 30231) при объемной конц-ии I $\varphi = 2—25$ об.% и 65, 75 и 85°. С увеличением φ η_0 растет сначала линейно по ур-нию типа Эйнштейна, причем коэф. формы $\alpha = 7{,}5$. При $\varphi > \varphi$ (крит.) $= 12{,}5—16$ об.% наблюдается резкое возрастание η_0 и коэф. термочувствительности $K = -d\lg\eta_0/dT$ вследствие формирования новой пространственной структуры с участием зерен I. Структурирующее действие I, объясняемое образованием Са-мыл асфальтогеновых к-т, ослабевает с ростом т-ры. Растворение битума в зеленом масле (М) пластифицирует структуру, вследствие чего η_0 и *K* резко падают с увеличением конц-ии М. Совместное введение I и М позволяет при определенных соотношениях достигнуть заданной высокой η_0 при одновременном снижении *K*.

Б. Шахкельдян

68542. **К методике определения предельного напряжения сдвига полидисперсных систем высокой концентрации с помощью ротационного вискозиметра. Багров А. А.**, Уч. зап. Ростовк.-н/Д. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 1, 119—125

68543. **Изучение электрофореза на модельных частицах. Часть I. Зависимость между подвижностью, pH и ионной силой для капелек, имеющих белковую, липоидную или полисахаридную поверхность, и для некоторых комплексов. Дуглас, Шоу** (Electrophoretic studies on model particles. Part 1. Mobility, pH and ionic strength relations for droplets having protein, lipid or polysaccharide surfaces, and for certain complexes. Douglas H. W., Shaw D. J.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 4, 512—522 (англ.)

Модельные частицы (МЧ) получены путем адсорбции белка, липоида или полисахарида на поверхности капелек неполярного углеводорода (масла нуйол) в водн. буферах. Изучена подвижность МЧ в зависимости от pH и ионной силы. С целью определения природы поверхности бактерий изучены электрофореза и поверхностное натяжение капелек нуйола, на поверхности которых адсорбированы полипептиды, синтетич. и природные белковые комплексы. Показано, что свойства МЧ в основном определяются ионизирующимися группами, однако электрофоретич. поведение в-в, различных по их хим. структурам, имеет иногда одинаковый характер. По мнению авторов, можно связать подвижность со структурой поверхностей, если учесть ориентирующий характер молекул при адсорбции, влияние pH и адсорбцию ионов OH^- в р-ре.

Т. Крмоян

68544. **Теоретические исследования рассеяния света коллоидными сферами. II. Точная интерполяция теоретических данных для мутности. Хеллер** (Theoretical investigations on the light scattering of colloidal spheres. II. Accurate interpolations of theoretical turbidity-data. Heller Wilfried), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 920—922 (англ.)

Показано, что при постоянных α (все обозначения имеют обычный смысл) величина $\lg[(\tau/c)_0\lambda]$ линейно зависит от $\lg(m-1)$. Это соотношение соблюдается при условии, что α не превышает $^2/_3$ того значения, при котором появляется первый максимум мутности. Оно может быть использовано для точной интерполяции теоретич. значений $(\tau/c)_0$, выведенных в части I (РЖХим, 1957, 65830), к любому промежуточному *m*. В более ограниченных пределах возможна и экстраполяция $(\tau/c)_0$ к значениям $m > 1{,}30$, характерным для аэрозолей. Предложенные методы интерполяции и экстраполяции в равной мере приложимы для поперечных сечений и коэф. рассеяния.

С. Френкель

68545. **Рассеяние света фракционированным неионогенным детергентом. Кушнер, Хаббард, Дон** (Light scattering measurements on a fractionated ono-ionic detergent. Kushner L. M., Hubbard W. D., Doan A. S.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 3, 371—373 (англ.)

Технич. неионогенный детергент «Тритон Х-100» $(CH_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$ со средним значением $n \approx 10$) подвергался мол. перегонке при давл. 10^{-4} *мм* рт. ст. Выделены 2 фракции: кипящая ниже 200° с $n \approx 8$ и кипящая при 200—220° с $n \approx 12$. Измерено светорассеяние р-ров низкомолекулярной фракции (I), исходного детергента (II) и высокомолекулярной фракции (III). При конц-ии $c < 0{,}3—0{,}4$ *г* на 100 *мл* средняя степень ассоциации частиц сильно меняется с *c*. Постоянный мицеллярный вес *M* достигается у I при меньшей *c*, чем у II и III. В области больших конц-ий для I, II и III *M* равен соответственно 208 000, 90 000 и 53 500. Очевидно, средняя степень ассоциации молекул в мицеллы возрастает с уменьшением гидрофильной части молекулы. Мицеллы I и II отличаются формой и типом упаковки молекул.

И. Слоним

68546. **Влияние солюбилизации на эквивалентную электропроводность и приведенную вязкость полимыл, полученных из поли-2-винилпиридина. Штраусс, Словата** (The effect of solubilization on the equivalent conductance and reduced viscosity of a polysoap derived from poly-2-vinylpyridine. Strauss

Ulrich P., Slowata Stanley S.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 4, 411—414 (англ.)

В развитие прежних работ авторов (РЖХим, 1954, 16124; 1955, 42769) исследовано влияние солюбилизирующихся добавок (*н*-декан (I), бензол (II) и 1-октанол (III)) на вязкость (η) и электропроводность (λ) 2%-ного водн. р-ра полимыла (ПМ), полученного взаимодействием поли-2-винилпиридина и *н*-додецилбромида. Установлено, что I, солюбилизирующийся в липофильной части мицелл ПМ, слабо снижает η и λ, солюбилизация же II и III в области, близкой к ионизированным группам, вызывает характерные изменения η и λ. Сопоставление кривых зависимости η и λ от солюбилизированного кол-ва II и III с резко выраженными экстремумами указывает на различие причин, вызывающих появление максимума на кривых η, с одной стороны, и минимума на кривых λ — с другой. Эти причины заключаются в изменении размеров мицелл ПМ при вхождении в них молекул солюбилизата и изменении степени ионизации полярных групп ПМ, вызывающего соответствующее изменение межмолекулярных сил отталкивания. Результаты, полученные с III, позволяют считать, что между числом солюбилизированных молекул III и числом додециловых групп в ПМ существуют стехиометрич. соотношения. А. Таубман

68547. Ассоциация ионов стронция с частично нейтрализованными поликислотами. Уолл, Эйтел (Strontium ion association with partially neutralized polyacids. Wall Frederick T., Eitel Michael J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1550—1555 (англ.)

Ассоциация ионов Sr^{2+} с частично нейтрализованной полиакриловой к-той и сополимером стирола с малеиновым ангидридом исследовалась как функция степени нейтр-ции (β), конц-ии полимера, т-ры и степени полимеризации. Нейтр-ция производилась р-ром $Sr(OH_2)$. Степень ассоциации *f* определялась как методом электролитич. переноса, так и методом диффузии с помощью радиоактивного индикатора (Sr^{89}). Найдено, что *f* возрастает с увеличением мол. веса и β. Последнее обстоятельство отражает конфигурационные изменения макромолекул (ММ): при малых β они сильно развернуты, расстояния между заряженными группами велики, и связывание противоионов умеренно; по мере сворачивания ММ в клубок при увеличении β плотность заряда внутри них резко увеличивается, и ассоциация возрастает. Аналогично объяснено также увеличение подвижности и эквивалентной электропроводности полимеров с ростом β. Колич. теоретич. анализ результатов производится на основе простой модели, приписывающей противоионам лишь два энергетич. состояния — связанное и неассоциированное. При этом предполагается, что связывание происходит внутри сферич. области, занимаемой ММ. С. Френкель

68548. О значении и применимости некоторых методов определения коэффициентов диффузии в гелях и в гетерогенных средах. Круза-Рен (Sur la signification et la validité de certaines méthodes de détermination des coefficients de diffusion dans les gels et les milieux hétérogènes. Crouzat-Reynes Gérard), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 12, 1641—1643 (франц.)

Классические методы определения коэф. диффузии *D* в гелях (Г), при которых на слой Г наливают р-р с постоянной конц-ией C_0, не могут дать действительных значений *D*. В случае проникания электролита в Г полиэлектролита, напр. желатины, благодаря влиянию физ.-хим. факторов равновесная конц-ия диффундирующего в-ва в Г не равна C_0 и обычные ур-ния диффузии неприменимы. В отсутствие электролитов указанные методы все же дают переменные значения *D* вследствие изменения степени гетерогенности Г по мере диффузии. Для определения истинных величин *D* в жидкости, занимающей промежутки между частицами Г, могут применяться методы, основанные на скорости выделения в-ва из Г в р-р или же на измерении величины потока через слой Г при известном градиенте. И. Слоним

68549. Теория строения грубодисперсных двойных систем (квазирастворов). Ротинян Л. А., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 831—835

Автор указывает на большую роль межчастичных сил в «грубодисперсных квазирастворах» — двойных системах с зернами больше, чем $5 \cdot 10^{-4}$ *см*. Для характеристики таких систем получены соотношения между величинами уд. объема *V*, уд. поверхности *W*, «квазиповерхностного натяжения» σ, когезии (сил притяжения между однородными зернами) ϰ и адгезии (сил между разнородными зернами) γ. Из геометрич. соображений и термодинамич. ур-ния, аналогичного ур-нию Гиббса, следует, что *W* обратно пропорционально *V*, *V* пропорционально σ, σ обратно пропорциональна γ, γ обратно пропорциональна ϰ. Выведены также ур-ния, связывающие производные σ, γ, ϰ и *V* по конц-ии одного из компонентов. И. Слоним

68550. Агрегативная устойчивость пигментных суспензий в низкомолекулярных углеводородах, спиртах и сложных эфирах. Гуревич Я. М., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 2, 178—182 (рез. англ.)

Агрегативная устойчивость суспензий 12 неорганич. пигментов в различных средах оценена по времени оседания. Наибольшая стабилизирующая способность (СС), характеризуемая отсутствием расслаивания в течение > 5 суток, наблюдается в полярных средах — спиртах и эфирах. Низкая СС углеводородов (время полного оседания < 3 час.) повышается при введении в них олеиновой к-ты или эфиров. Увеличение конц-ии эфира в смесях ксилол + эфир повышает СС и увеличивает число пигментов, образующих в данной среде устойчивые суспензии. СС изменяется также в зависимости от вида эфира, возрастая в ряду: бутилацетат, дибутилфталат, трикрезилфосфат, что объясняется увеличением числа полярных групп в молекулах эфиров и, следовательно, повышением прочности связи с поверхностью пигмента. Изученные пигменты различаются по сродству к гидроксильным, карбоксильным и сложно-эфирным группам, что определяется соответствием полярности этих групп и активных центров на поверхности пигмента. Б. Шахкельдян

68551. Сорбция полистирольных латексов в зависимости от знака заряда частиц и сорбента. Александрова Е. М., Разумихина Н. С., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 2, 148—153 (рез. англ.)

Исследована сорбция латексов (Л) полистирола в зависимости от знака заряда кол. частиц и сорбентов. Показано, что катионоактивные стабилизаторы Л сорбируются на отрицательно заряженных сорбентах. В случае одноименных зарядов заметная сорбция Л имеет место лишь при добавке к системе электролитов. В случае разноименных зарядов гетерокоагуляция не требует добавления электролитов, однако при работе с разбавленными Л ($\leqslant 1$ *г/л*) вместо сорбции (гетерокоагуляции) наблюдается коагуляция Л в объеме (гомокоагуляция). Резюме авторов

68552. Об эмульсиях в системах из смеси органических растворителей, содержащих нитроцеллюлозу, и водного раствора стабилизатора. 1. Устойчивость эмульсий в системах из тройной смеси органиче-

ских растворителей и водного раствора мыла. 2. Устойчивость эмульсий в системах из раствора нитроцеллюлозы в тройной смеси органических растворителей и водных растворов мыла. 3. Эмульсионная нитрокраска для тракторных моторов. Александров Н. В., Зап. Харьковск. с.-х. ин-та, 1957, **14(51)**, 65—76, 77—82, 83—93

1. Изучена устойчивость эмульсий (Э), масляной фазой (М) которых служит смесь бутилацетат + *н*-бутанол + толуол (3 : 4 : 3) и водн. фазой (В) — р-р Na-мыла к-т касторового масла. При объемных соотношениях М : В = 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3 оптимальная конц-ия *C* (опт.) масла, при которой устойчивость Э типа М/В максимальна, равна соответственно 55—75, 15—30 и 10—45 *мМ*. При старении Э их устойчивость падает, после расслоения и регенерации образуются лишь быстро разрушающиеся Э, что связано с гидролизом мыла, идущим необратимо из-за перехода отщепляющихся жирных к-т в М. Введение в Э, полученную с 0,06 *M* р-ром мыла при отношении М : В = = 3 : 1, небольших конц-ий HCl (0,001—0,01 *M*) и NaOH (0,001 *M*) повышает устойчивость и не меняет степени дисперсности Э. Свободные к-ты касторового масла (0,01—0,09 *M*) и большие конц-ии NaOH ⩾ (⩾ 0,01 *M*) понижают устойчивость и степень дисперсности Э.

2. Прибавление 0,6—5% нитроцеллюлозы (I) к М при соотношении М : В = 3 : 1 в случае, когда В не содержит мыла, приводит к образованию конц. Э типа В/М; устойчивость и дисперсность Э возрастают с увеличением содержания I. При соотношении М : В = = 1 : 1 или 1 : 3 оптимальная конц-ия I равна 1,2%; в присутствии больших конц-ий I наряду с обращенной Э типа В/М образуются и Э прямого типа М/В. При одновременном присутствии эмульгаторов-антагонистов (мыла и I) тип образующейся Э, степень дисперсности и устойчивости определяется конц-иями эмульгаторов и, главным образом, отношением объемов М : В. Образующиеся при гидролизе мыла жирные к-ты являются, подобно I, липофильными эмульгаторами, действие их и I аддитивно.

3. Разработаны рецептуры эмульсионных лаков (эмалей) для окраски картеров тракторного мотора. Э с соотношением нитролак : вода = 3 : 1, стабилизированные добавлением к водн. фазе 1,25—2,5% столярного клея, наносятся пульверизацией. После немедленной горячей сушки получаются сплошные пленки, не уступающие по качеству пленкам из обычной нитроэмали. И. Слоним

68553. **Изокинетические заборники пыли. Деннис, Самплс, Андерсон, Силверман** (Isokinetic sampling probes. Dennis Richard, Samples William R., Anderson David M., Silverman Leslie), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 2, 294—302 (англ.)

Испытаны заборники, предназначенные для изокинетич. забора проб из потока запыленного воздуха и действующие по принципу измерения и уравнивания внешнего и внутреннего давлений, P_1 и P_2, или по принципу измерения местной скорости потока. Согласно опытам, условие $P_1 = P_2$ не эквивалентно изокинетичности (равенству скоростей в канале заборника и в данной точке потока), так как измеряемые значения P_1 и P_2 зависят от положения измерительных отверстий и могут не соответствовать истинным статич. давлениям, $P_{1ст}$ и $P_{2ст}$; далее, при одинаковых скоростях $P_{1\,ст} \neq P_{2ст}$, так как внутри канала заборника часть напора расходуется на увеличение кинетич. энергии вследствие формирования выпуклого профиля скоростей, а также на трение и вихреобразование. В. Дунский

68554. **Способ измерения скорости падения и удельного веса радиоактивных частиц. Адли, Скотт** (Method for measuring terminal velocity and specific gravity of radioactive particals. Adley F. E., Scott R. H.), Internat. J. Appl. radiat. and isotop, 1957, **2**, № 1, 88—89 (англ.)

Измерена скорость падения радиоактивных частиц в вертикальной трубе длиной 12 и диам. 0,25 *м* с закрытыми концами. Частицы вводились в верхнюю часть трубы при помощи вибратора. В щелях в нижней части трубы, отстоящих друг от друга на расстоянии 3 *м*, были установлены два Г.— М.-счетчика. Импульсы, возникающие в них при прохождении радиоактивной частицы, регистрировались на ленте самописца. Опыты проводились с частицами величиной 0,17—0,9 *мм*. Для определения кажущегося уд. веса пористых частиц измерялась скорость их падения в двух жидкостях с различной плотностью. В. Дунский

См. также: Аэрозоли 68601. Диаграмма состояния мыл 70336.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

68555. **Получение и свойства редкоземельных металлов. Тромб** (Préparation et propriétés des métaux des terres rares. Trombe Félix), Chimie et industrie, 1957, **77**, № 2, 277—288 (франц.; рез. англ., исп.) Обзор. В. Ш.

68556. **Управление разделением редкоземельных элементов путем изменения рабочей температуры ионообменивающей колонки. Стюарт** (Controlling rare-earth separations by means of varying resin column operating temperatures. Stewart D. C.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 2, 131—133 (англ.)

Для повышения эффективности и скорости элюирования (Э) редкоземельных элементов из катионообменивающих колонок в дополнение к ранее описанному методу градиентного Э (РЖХим, 1957, 37064) рекомендуется начинать Э при высокой т-ре, а затем постепенно охлаждать колонку. Понижение т-ры, как и градиентное Э, обеспечивает постепенное увеличение конц-ии комплексообразующих анионов элюирующей органич. к-ты. Опыты проводились на колонке со смолой дауэкс-50, Э производилось 0,1 *M* р-ром оксиизомасляной к-ты, pH которого при комнатной т-ре был равен 4,77. При 25° этот р-р пропускался со скоростью 0,25 *мл/мин/см*², при 95° — со скоростью 1,2 *мл/мин/см*². По мере охлаждения колонки скорость пропускания элюирующего р-ра уменьшалась. На кривой Э при 25° появляется общий максимум для Sc, Lu и Yb. При Э при повышенной, но постоянной т-ре (95°) появляются раздельные максимумы на кривой Э для Sc, Lu, Yb, Tu, Er и Ho. Однако расход элюирующего р-ра значительно возрастает, что ведет к понижению конц-ии редкоземельных элементов в элюате. Если же Э начинается при 93°, а по прохождении 1-го максимума кривой Э т-ра непрерывно понижается,

то высокая эффективность разделения смеси достигается при небольшом расходе времени и элюирующего р-ра. Н. Полянский

68557. Оптимальные условия получения гипохлорита натрия реакцией хлора с едким натром. Пхадке (Optimum conditions for preparing sodium-hypochlorite by the chlorine-caustic reaction. Phadke R. J.), Current Sci., 1957, 26, № 1, 12—13 (англ.)

Изучены условия получения гипохлорита натрия (I) пропусканием Cl_2 через р-р NaOH. Для предотвращения разложения I в р-ре необходим избыток щелочи не менее 0,8 вес. ч. свободного NaOH на 1 вес. ч. I. Оптимальная т-ра проведения р-ции ~ 32°, при повышении т-ры до 41° разложение I быстро увеличивается. И. Слоним

68558. Образование пирофосфита натрия ($Na_2H_2P_2O_5$) путем пиролиза фосфорноватокислого натрия ($Na_2H_2P_2O_6$). Колитовская Я. Г., Бюл. Польской АН, 1956, Отд. 3, 4, № 11, 775—779

При 230° $Na_2H_2P_2O_6$ подвергается превращению, выражаемому упрощенным ур-нием $2Na_2H_2P_2^{(4+)}O_6 \rightarrow Na_2H_2P_2^{(3+)}O_5 + Na_2H_2P_2^{(5+)}O_7$, не учитывающим дальнейшей конденсации $Na_2H_2P_2O_7$ до высших полифосфатов. По резюме автора

68559. Непосредственное образование азотной кислоты в газовой фазе. Катала, Вейнрейх (Formation directe de l'acide nitrique en phase vapeur. Cathala Joseph, Weinreich Guy), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 11, 1502—1505 (франц.)

При смешении нагретых до 100° потоков O_2, один из которых содержит NO_2, а другой H_2O, происходит частичное образование конденсата HNO_3. Конденсат HNO_3 образуется и при смешении потоков влажного O_2 и NO. По мнению авторов, результаты доказывают протекание в газовой фазе р-ций $2NO_2 + H_2O + 0{,}5O_2 = 2HNO_3$ и $2NO + H_2O + 1{,}5O_2 = 2HNO_3$. И. Рысс

68560. К вопросу об устойчивости сернокислого гидроксиламина при повышенных температурах. Зиновьев А. А., Захарова И. А., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 2, 253—258

Термическое разложение $(NH_2OH)_2H_2SO_4$ (I) идет одновременно по следующим суммарным ур-ниям: $4(NH_2OH)_2H_2SO_4 = 4NH_4HSO_4 + 2N_2 + O_2 + 6H_2O$, $(NH_2OH)_2H_2SO_4 = SO_2 + N_2 + 4H_2O$, начинается уже при 130—140°, осуществляется в твердом состоянии и идет с большим выделением тепла. Плавлению подвергается, следовательно, не I, а образующийся из него NH_4HSO_4, т. пл. которого равна 146,9°. Термич. разложение I представляет собой окислительно-восстановительный процесс, слагающийся из внутримолекулярного окисления-восстановления NH_2OH, а также из независимо идущего окисления NH_2OH серной к-той. Уд. вес препарата I 99,4%-ной чистоты равен $d_{20}^{20} = 1{,}91$. Из резюме авторов

68561. О получении и некоторых свойствах хлорилфторида. Сикре, Шумахер (Sobre la preparacion y algunas propiedades del fluoruro de clorilo. Sicre J. E., Schumacher H. J.), An. Asoc. quim. argent., 1956, 44, № 3, 123—131 (исп.; рез. нем.)

Чистый ClO_2F получен при низкой т-ре р-цией между неразб. F_2 и жидким ClO_2. Снят спектр поглощения ClO_2F и установлены условия аналитич. определения гидролизованного ClO_2F в щел. р-ре. Резюме авторов

68562. Исследование уранатов лития. Башле, Моэрль (Recherche sur les uranates de lithium. Bachelet Maurice, Moherle Jean), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 9, 1210—1212 (франц.)

Li_2UO_4 (I) получен взаимодействием UO_3 с окисью, карбонатом или хлоридом Li при 600°. Избыток Li_2CO_3 и Li_2O удаляли нагреванием смеси до 1000°; непрореагировавший LiCl выщелачивали абс. спиртом. I также получают действием большого избытка конц. р-ра LiOH на $UO_2(NO_3)_2$. Однако потенциометрич. и кондуктометрич. исследованием этой р-ции в разб. р-рах установлено только образование $Li_2U_2O_7$ (II). По предположению авторов, в этих условиях происходит гидролиз I до II. В то время как различные препараты II дают неидентичные рентгенограммы, все исследованные препараты I рентгенографически неразличимы. Н. Полянский

68563. Трийодид таллия и другие продукты йодирования таллойодида. Кульба Ф. Я., Миронов В. Е., Ж. неорган. химии, 1957, 2, 244—252

При действии р-ра J_2 в CH_3OH на TlJ при 25° промежуточно образуется труднорастворимый Tl_3J_4; испарением р-ра выделены кристаллы TlJ_3. При отношениях $J_2 : TlJ = 2{,}05—2{,}45$ из р-ра выделяются блестящие черные чешуйки TlJ_5, хорошо растворимые в спирте, растворимые в эфире и ацетоне и разлагающиеся в вакууме при 70—80° на TlJ и J_2. TlJ_5 образуется и при действии пара J_2 на TlJ. Действием р-ра J_2 в диоксане на TlJ и испарением полученного р-ра выделены гранатовые иглы $TlJ_3 \cdot C_4H_8O_2$; аналогичным методом получен $KJ_3 \cdot C_4H_8O_2$. Исходя из свойств соединений, авторы считают TlJ_3 и TlJ_5 полийодидами Tl (1+); в спирт. р-ре TlJ_3 наблюдается равновесие $Tl[J \cdot J_2] \rightleftarrows TlJ_3$ в TlJ_3, TlJ_5 и KJ_5 происходит полный изотопный обмен между ионами и атомами йода. И. Рысс

68564. Некоторые общие аспекты неорганической химии фтора. Шарп (Some general aspects of the inorganic chemistry of fluorine. Sharpe A. G.), Quart. Revs. London, Chem. Soc., 1957, 11, № 1, 49—60 (англ.)

Обзор. Библ. 49 назв. В. Ш.

68565. Молекулярные и ионные формы межгалоидных соединений. Фиалков Я. А. (Молекулярні і іонні форми міжгалоїдних сполук. Фіалков Я. А.) Наук. зап. Київськ. ун-т, 1956, 13, № 13, 75-97 (укр.)

Обзор. Библ. 76 назв. В. Ш.

68566. Физико-химическое исследование комплексов двухвалентной меди с некоторыми N-замещенными оксиэтиламиноуксусными кислотами. Паскаль (Étude physicochimique des complexes cuivriques de quelques acides éthylolaminoacétique N-substitués. Pascal Maurice), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 185—191 (франц.)

Нагреванием на водяной бане избытка CuO с соответствующими аминокислотами получены внутрикомплексные соли $Cu(CH_2OHCH_2NHCH_2COO)_2$ (I), $Cu[CH_2OHCH_2N(C_2H_5)CH_2COO]_2$ (II), $Cu[(CH_2OHCH_2)_2NCH_2COO]_2$ (III) и $CuCH_2OHCH_2N(CH_2COO)_2$ (IV). При комнатной т-ре II, III и IV кристаллизуются соответственно с 4, 1 и 2 молекулами H_2O, легко удаляющимися при сушке. I—IV являются неэлектролитами; мол. электропроводность 0,0058 *M* р-ра IV при 30° равна 0,2 $ом^{-1} см^2$. В I—IV координационное число (КЧ) Cu(2+) = 4. I, II и III имеют плоское строение (гибридизация spd^2), адденды бидентатные, связи Cu—OCO и Cu—N. Автор считает, что в IV адденд тетрадентатный, 4 связи (две Cu—OH, Cu—OCO и Cu—N) не могут находиться в одной плоскости и IV имеет тетраэдрич. структуру. Кондуктометрич. методом установлено, что I—III реагируют с $CuCl_2$ (IV не реагирует) по ур-нию $CuA_2 + CuCl_2 \rightarrow 2CuACl$, где A — анионы солей I—III. Из I получена соль синего цвета $[H_2OCuA]Cl$ (V), здесь A — тридентатный адденд (Cu—OCO, Cu—N, Cu—OH). Аналогичное соединение получено из II. Из III получена безводн. соль зеленого цвета [ClCuA] (VI); ее водн. р-р голубого цвета (H_2O замещает Cl). Автор считает, что в VI A является тетрадентатным

аддендом: 3 связи с ним (те же, что и в V) и связь Cu—Cl находятся в одной плоскости, а 5-я связь (с —OH второй оксиэтильной группы) перпендикулярна к этой плоскости, КЧ Cu (2+) = 5. Это предположение связывается с тем, что из р-ра **VI** Cu (2+) не осаждается щелочью и KSCN, напротив, из р-ра **V** на холоду происходит постепенное осаждение Cu (2+). Кондуктометрич. методом изучалось взаимодействие **I—IV** и **VI** с NaOH (осаждения $Cu(OH)_2$ не происходит), обусловленное кислотными свойствами гидроксильной группы оксиэтила. Например, из **I** (1 моль) и NaOH (2 моля) образуется соль с комплексным анионом $[Cu(OCH_2CH_2NHCH_2COO)_2]^{2-}$ (твердые соли не выделены). Рассмотрено строение комплексных анионов, образующихся из **I—IV** и **VI**. Потенциометрич. методом определены константы кислотной диссоциации (оксиэтильных радикалов) солей **I**, **II** и **IV**; pK_1 найдены равными соответственно 9,68; 9,69 и 9,15 (при 20° и ионной силе р-ра 0,05). Величины pK_2 близки к 11,0. Л. Волштейн

68567. Координирование ненасыщенных соединений ионом серебра. VIII. Алкины. Хелмкемп, Картер, Лукас (Coördination of silver ion with unsaturated compounds. VIII. Alkynes. Helmkamp George K., Carter Forrest L., Lucas Howard J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1306—1310 (англ.)

Измерена растворимость 3-гексина (**I**), 2-метил-3-гексина (**II**), 2,2-диметил-3-гексина (**III**), 2,2,5-триметил-3-гексина (**IV**), 2,2,5,5-тетраметил-3-гексина (**V**) и 2-гептина (**VI**) в водн. р-рах $AgNO_3$ при ионной силе 1 в отсутствие O_2 при 25 и 35°. Полученные данные указывают на образование комплексов $Un \cdot Ag^+$ и $Un \cdot 2Ag^+$, где Un — алкин. Вычислены константы образования комплексов $UnAg^+$ $K_\alpha = (Un \cdot Ag^+) \gamma_{Un \cdot Ag^+}/(Un)(Ag^+) \times \times \gamma_{Un} \gamma_{Ag^+}$, где γ — коэфф. активности. Замещение в 3-гексине каждого атома H в α-положении на группу CH_3 уменьшает K_α в ~ 3 раза. При 25° величины $10^3 \cdot K_\alpha$ для комплексов с **I**, **II**, **III**, **IV**, **V** и **VI** равны соответственно 131; 38,6; 13,0; 5,29; 1,91 и 20,4; при 35° $10^3 \cdot K_\alpha$ и **V** для **I** равны 103 и 1,45. ΔH образования комплексов с **I** и с **II** равны — 4,5 и — 5,0 *ккал*. Описаны методы синтеза и определены физ. константы (т. кип., $n^{25}D$, d_4^{25}) **I—VI**, а также ряда промежуточных продуктов их синтеза. Часть VII см. РЖХим, 1957, 18832. И. Рысс

68568. Гидриды бора. Новый класс комплексных соединений. Шёнеман (Boorhydriden. Een nieuwe klasse van complexe verbindingen. Schöneman H.), Analyst (Nederl.), 1957, **12**, № 4, 76—78 (гол.)

Обзор. Библ. 13 назв. В. Ш.

68569. Реакции борной кислоты с некоторыми пиридиновыми основаниями. Робинсон (The reaction of boric acid with some pyridine bases. Robinson Mark T.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 1, 120-122 (англ.)

Растворимость H_3BO_3 (**I**) в диоксане при 25,3, 32,5 и 40,0° равна соответственно 0,213, 0,234—0,236 и 0,266—0,274 *моль/л*. Автор отмечает, что вопреки прежним данным (Астахов К. В. и др., Ж. общ. химии, 1951, **21**, 1753) донной фазой остается **I**. Растворимость **I** в пиридине (Py) при тех же т-рах равна 1,04—1,08, 1,13—1,19 и 1,32 *моль/л*, в донной фазе образуется $Py \cdot 3HBO_2$ (**II**); 1 образец приближался по составу к $Py \cdot 3HBO_2 \cdot H_3BO_3$. Соединение **II** образуется при т-рах 0°—115° и устойчиво при 0,01 *мм* рт. ст. до 120°. Параметры элементарной ромбич. ячейки **II**: *a* 16,9, *b* 16,7, *c* 14,6 A, ρ 1,47. В-ва менее определенного состава получены при соединении **I** с 2-, 3- и 4-пиколинами, 2,3-, 2,4- и 2,6-лутидинами, 2,4,6-коллидином, хинолином, изохинолином и пиперидином; все эти в-ва, как и **II**, бесцветны, негигроскопичны, полностью гидролизуются при растворении в воде (исключение — соединение пиперидина), растворяются в CH_3OH, образуя метилборат и воду; параметры *a* почти всех соединений близки (17—19 A). Предположено, что элементарная ячейка содержит чередующиеся слои ионов $B_3O_6^{3-}$ и основания. Аналогичным строением обладает и легко образующееся соединение Py с циануровой к-той. И. Рысс

68570. Комплексообразование между ионами Tl^+ и галогенид-, роданид- и цианид-ионами. Нильссон (The complex formation between thallium (I) ions and halide, thiocyanate, and cyanide ions. Nilsson Rolf O.), Arkiv kemi, 1957, **10**, № 4, 363—381 (англ.)

Комплексообразование Tl^+ с галогенид-, роданид- и цианидионами исследовано при 25° и постоянной ионной силе. Установлено образование одноядерных комплексов. Константы равновесия найдены потенциометрически и методом определения растворимости TlCl, TlBr и TlSCN в р-рах NaX ($0 \leqslant c_{NaX} \leqslant 4M$) и растворимости TlCl и TlSCN в р-рах $TlClO_4$ ($0 \leqslant c_{TlClO_4} < 100$ *мМ*). В этой области конц-ий образуются только комплексы TlX. С фторид- и цианид-ионами образование комплексов не установлено. Устойчивость комплексов Tl^+ с галогенидионами возрастает в ряду $F < Cl < Br < J$.

Из резюме автора.

68571. Комплексы гистамина с солями таллия. Хатем (Complexes histamine-sels de thallium. Hatem Simone), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 9, 1190—1192 (франц.)

Методом непрерывных изменений (определялось светопоглощение в УФ-области) изучалось комплексообразование гистамина (**I**) с нитратом, карбонатом, ацетатом и сульфатом Tl. Установлено образование комплекса $TlNO_3 \cdot C_5H_9N_3$. Отмечено, что большое сродство Tl к **I** находится в связи с биологич. действием солей Tl. Л. Волштейн

68572. Соединения графита. Дзурус, Хенниг (Graphite compounds. Dzurus Marceline L., Hennig Gerhart R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1051—1054 (англ.)

Показано, что Cl_2 играет в р-ции графита (**I**) с AlC (**II**) роль реагента, а не катализатора, как считалось ранее (РЖХим, 1956, 22202). Для р-ции **I** с **II** необходимо присутствие в-в, способных образовывать отрицательные ионы; образующиеся «ламеллярные» соединения содержат чередующиеся слои C_n^+ и отрицательных ионов, разделенных молекулами $AlCl_3$. Р-циями **I** с **II** при нагревании в присутствии галогенов синтезированы соединения состава $C_n^+X^- \cdot 3AlCl_3$, где X — Cl, Br, J, а *n* изменяется от 30 до ∞. При р-ции **I** с $FeCl_3$ при 300° в течение 48 час. образуется $C_n^+Cl^- \cdot FeCl_2 \cdot FeCl_3$, превращающийся при нагревании с **I** и **II** в $C_n^{2+}Cl^- \cdot FeCl_2 \cdot \cdot 3AlCl_3$. Измерения сопротивления и эффекта Холла подтверждают, что все полученные в-ва являются соединениями графита *p*-типа, в которых реагирующие с **I** в-ва являются акцепторами электронов. И. Рысс

68573. Изучение цитрато-свинцовых комплексных ионов по методу растворимости. Панова В. Е., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 2, 330—335

Установлено, что растворение цитрата свинца (**I**) в р-рах цитрата натрия (**II**) сопровождается понижением pH. Показано, что в р-рах **I** и **II** с установившимся при pH ~ 8 равновесием образуются комплексы состава $PbC_6H_4O_7^{2-}$ и $Pb_{C_6H_4O_7}^{C_6H_5O_7}{}^{5-}$. Определены при 25° константы равновесия р-ций $Pb_3(C_6H_5O_7)_2$ (тв.) + $C_6H_5O_7^{3-}$ + $3OH^- \rightleftarrows 3PbC_6H_4O_7^{2-}$ + $3H_2O$ и $Pb_3(C_6H_5O_7)_2$ (тв.) + $4C_6H_5O_7^{3-}$ +

$+ 3OH^- \rightleftarrows 3Pb_{C_6H_4O_2}^{C_6H_4O_2}{}^{2-} + 3H_2O$ соответственно равные $2{,}70 \cdot 10^{11}$ и $1{,}25 \cdot 10^{15}$, и растворимость I в воде $(3{,}5 \pm \pm 0{,}1) \cdot 10^{-5}$ *моль/л.* По резюме автора

68574. Сравнительное изучение комплексов арсенит-, борат- и теллурат-ионов с многоатомными спиртами. Рой, Лаферьер, Эдуардс (A comparative study of polyol complexes of arsenite, borate, and tellurate ions. Roy G. L., Laferriere A. L., Edwards John O.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 2, 106—114 (англ.)

Из изменения pH частично нейтрализованных к-т при введении многоатомных спиртов вычислены значения констант образования K комплексов борат-, арсенит- и теллурат-ионов со следующими спиртами (1-я и 2-я цифры обозначают K_1 и K_2 для боратных комплексов, 3-я и 4-я — K_1 для комплексов с арсенитом и теллуратом): этиленгликоль 1,85; 0,1; 0,07; 16,0; пропиленгликоль 3,10; 1,60; 0,10; 30,0; 2,3-бутандиол 3,45; 4,85; 0,13; 14,5; фенил-1,2,-этандиол 7,45; 7,16; 0,23; 45,6; 3-метокси-1,2-пропандиол 18,8; 13,4; 0,66; 25,0; глицерин 16,0; 41,2; 1,15; 73,0; *D*-манноза 50; 490; 2,30; —; *D*-глюкоза 80; 770; 1,45; 14,6; *L*-(+)-арабиноза 130; 675; 1,60; —; *D*-(+)-галактоза 127; 298; 1,95; 39,2; фруктоза —, 95 000; 5,90; 27,8; катехин 7800; 14 200; 110; —; поливиниловый спирт (в расчете на 1 моль мономера в 1 *л*) 1,80; 4,3; 0,70; 1,00; пентаэритритол 240; 1110; 1,00; —. Величины $\lg K_1$ комплексов с арсенитом связаны линейной зависимостью с $\lg K_1$ комплексов с боратом, что указывает на сходство пространственных свойств комплексов. Для комплексов с теллуратом подобной зависимости нет; возможно, что причиной этого является другая (октаэдрическая) форма аниона. И. Рысс

68575. Новый класс комплексных соединений — тритиосульфатовисмутиаты аминокомплексов металлов. Спаку, Михаил (O nouă clasă de combinaţii complexe tritiosulfato-bismuto-metalamminele. Spacu G., Mihail Georgeta), An. Univ. «C. I. Parhon.» Ser. ştiinţ. natur., 1956, № 12, 45—50 (рум.; рез. русск., франц.)

Для доказательства существования комплексного аниона $[Bi(S_2O_3)_3]^{3-}$ в $K_3Bi(S_2O_3)_3$ использован метод, основанный на обмене в водн. р-ре иона K^+ из $K_3Bi(S_2O_3)_3$ с различными аминокомплексами Co. Получены комплексы $[Bi(S_2O_3)_3][Co(NH_3)_6]$, $[Bi(S_2O_3)_3]_2[Co(NH_3)_5Cl]_3$, $[Bi(S_2O_3)_3][Co(NH_3)_4Cl_2]_3$, $[Bi(S_2O_3)_3][Co(NH_3)_4CO_3]_3$, $[Bi(S_2O_3)_3][Co(NH_3)_4C_2O_4]_3$, $[Bi(S_2O_3)_3][CoEn_3]$, $[Bi(S_2O_3)_3][CoEn_2Br_2]_3$, $[Bi(S_2O_3)_3][CoEn_2Cl_2]_3$, $[Bi(S_2O_3)_3][CoEn_2Cl_2]_3$, $[Bi(S_2O_3)_3][CoEn_2(SCN)_2]_3$. Во всех полученных соединениях установлено существование иона $[Bi(S_2O_3)_3]^{3-}$. В. Штерн

68576. Отношение пятивалентного ниобия к салициловой и сульфосалициловой кислотам. Сударико в Б. Н., Бусаров Ю. П., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 3, 702—703

В слабокислой среде при pH 4—6 Nb (5+) осаждается салицилатом NH_4 в виде тяжелого кристаллич. осадка темно-коричневого цвета, который гидролизуется при более высоких pH. Показано, что если выделение кристаллов производить из р-ра сульфата Nb (5+), то состав и свойства образующегося соединения, по-видимому, отвечают ф-ле $NbOSO_4^+ Sal^-$, где Sal^- — одноосновный ион салициловой к-ты. Растворимость этого соединения в воде равна 0,114 *г/л.* При повышении конц-ии ионов Sal^- в р-ре растворимость осадка возрастает, по мнению авторов, вследствие комплексообразования. Прибавление сульфосалициловой к-ты (I) к солянокислым и сернокислым р-рам Nb (5+) вызывает гидролиз соединений Nb (5+) до ниобиевой к-ты, если конц-ия Nb (5+) в р-рах > 2—3 *г/л.* При действии на щавелевокислые р-ры Nb (5+) происходит частичное замещение ионов $C_2O_4^{2-}$ на ионы $SSal^{2-}$, где $SSal^{2-}$ — двухосновный ион I. Полное замещение происходит при обработке твердого оксалата Nb (5+) к-той I. При этом образуется соединение, состав и свойства которого отвечают ф-ле $(NbO)_2(SSal)_3 \cdot 4H_2O$. В. Шмидт

68577. Криоскопическое и потенциометрическое исследование образования комплекса фруктозы с теллуровой кислотой. Антикайнен (Cryoscopic and potentiometric studies of the formation of the fructose-telluric acid complex. Antikainen P. J.), Suomen kem., 1957, **30**, № 3, B45—B51 (англ.)

По данным исследования криоскопич. и потенциометрич. методами, теллуровая к-та (I) образует с фруктозой (II) комплекс состава 1 : 1. Установлено, что константа образования K комплексной фруктозотеллуровой к-ты (III) зависит от конц-ий I и II. Экстраполированное значение K для бесконечно разб. р-ров при 0° равно 10,1. При 25° K равна 0,3. Константа равновесия р-ции образования аниона III из аниона I и II равна 83,0. III несколько превышает по силе маннителлуровую к-ту и равна по силе глицеринтеллуровой к-те. Н. Полянский

68578. О реакциях диметилглиоксима с катионами железа (III) и меди в водных растворах. Гурвич А. М., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 578—582

Методом непрерывных изменений установлено образование соединений диметилглиоксима с Fe (3+) и медью, в состав которых эти металлы входят в отношении 1 : 1. Обнаружено существование соединения Fe (3+) с диметилглиоксимом, образующегося при отношении компонентов, равном 1. По резюме автора

68579. Соли *бис*-(трифенилфосфин)-трикарбонилкобальта-иона. Сакко (Sali di bis-trifenilfosfina, tris-carbonile-cobalto (I). Sacco Adriano), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, **21**, № 6, 442 (итал.)

Предварительное сообщение о синтезе устойчивых на воздухе и в р-ре диамагнитных темно-желтых кристаллов йодида и перхлората $\{[P(C_6H_5)_3]_2Co(CO)_3\}^+$ (I) по р-ции замещения исходя из $\{[P(C_6H_5)_3]_2Co(CO)_3\}^+ [Co(CO)_4]^-$. Карбонильная группа в катионе I не вытесняется йодом и пиридином. Б. Каплан

68580. Координационные соединения с олефинами. II. Получение и инфракрасные спектры комплексов олефинов с хлоридом двухвалентной платины. Йонассен, Филд III. Координационные соединения галогенидов двухвалентных платины и палладия и одновалентной меди с бутадиеном. Слейд, Йонассен. IV. Комплексы двухвалентной платины с *цис*- и *транс*-бутеном-2. Йонассен, Керш (Olefin coördination compounds. II. The preparation and infrared spectral properties of olefin — platinum (II) cloride complexes. Jonassen Hans B., Field Jack E. III. Coördination compounds of butadiene with platinum (II), palladium (II) and copper (I) Halides. Slade Philip E., Jr, Jonassen Hans B. IV. Platinum (II) complexes with *cis*- and *trans*-2-butene. Jonassen Hans B., Kirsch Warren B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1275—1276; 1277—1279; 1279—1281 (англ.)

II. Описано получение $[PtCl_2(C_4H_8)_2]$ и 2-ядерных комплексов (содержащих μ-дихлоро-мостики) $[PtCl_2C_2H_4]_2$ (I), $[PtCl_2C_4H_8]_2$ (II), $[PtCl_2($*изо*$-C_4H_8)]_2$ (III). Изучены ИК-спектры I—III и соли Цейзе $K[PtCl_3 \cdot C_2H_4]$.

III. Описаны получение, термич. разложение и ИК-спектры комплексов бутадиена: $K_2[Pt_2Cl_6A]$ (IV), $[PdCl_2A]_2$ (V), $[PtCl_2A]_2$ (VI), $[Cu_2Cl_2A]$ (VII) и $[Cu_2Br_2A]$

(VIII). Термич. устойчивость уменьшается в последовательности: IV >> V > VI ≈ VII, VIII. ИК-спектры показывают, что в 2-ядерных комплексах IV, V и VI мостиками являются соответственно 1 молекула А, 2 молекулы А, 2 атома Cl. Автор полагает, что кирпично-красный VI является изомером описанного ранее (Гельман А. Д., Докл. АН СССР, 1939, **23**, 532) зелено-коричневого комплекса, в котором 2 молекулы А являются мостиками. VII и VIII имеют строение [XCuACuX], где А является мостиком, или же $Cu^+[CuX_2A]^-$, где координационное число Cu равно 4 (А — бидентатный адденд, образовавший цикл, X—Cl, Br).

IV. Действием *цис-* и *транс*-бутена-2 (Б) получены кристаллич. $[PtCl_2 \cdot цис\text{-}Б]_2$ (IX) и $[PtCl_2 \cdot транс\text{-}Б]_2$ (X). IX и X — 2-ядерные комплексы с μ-дихлоромостиками. Т-ра плавления X 110—115°, т. разл. 125—135°; IX разлагается, не плавясь, при 165—175°. ИК-спектры IX и X различны и показывают, что Б при комплексообразовании не изомеризуется. IX и X разлагались в вакууме при действии 0,2 н. NaCN. Получался Б; как показали результаты изучения ИК-спектров, при разложении IX и X изомеризации Б не происходит. Л. Волштейн

68581. Комплексы платины, палладия и золота с диэтилдитиокарбаматом. Состав, структура и анализ. Гетерометрическое исследование. Бобтельский, Эйзенштадтер (Les complexes du platine du palladium et de l'or avec le diéthyldithiocarbamate. Composition, structure et analyse. Étude hétérométrique. Bobtelsky M., Eisenstadter J.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 708—714 (франц.)

Гетерометрическим методом изучалось взаимодействие водн. р-ров $H_2[PtCl_6]$, $H[AuCl_4]$ и $PdCl_2$ (в присутствии HCl) с диэтилдитиокарбаматом натрия (NaA). На основании кривых титрования сделаны выводы об образовании при различных pH комплексов, отвечающих отношениям: Pt : A = 1 : 1 (I), 2 : 3 (II), 1 : 2 (III) и 1 : 3 (IV); Pd : A = 1 : 2 (V); Au : A = 1 : 1 (VI), 2 : 3 (VII) и 1 : 2 (VIII). Комплексы I, VII и VIII растворимы, остальные — нерастворимы. Авторы полагают, что комплексам I, III, IV, V, VI и VIII отвечают координационные ф-лы соответственно $[PtCl_4A]^-$, $[PtCl_2A_2]^0$, $[PtA_3]^+$, $[PdA_2]^0$, $[AuCl_2A]^0$, $[AuA_2]^+$. Предполагается, что VII является 2-ядерным комплексом $[ACl\,Au\,A\,AuClA]^+$ или $[A\,Au(A)_2AuCl_2]^+$ с одним или двумя А в роли мостиков. Описаны условия гетерометрич. определения Pt (4+), Au (3+) и Pd (2+) титрованием р-ром NaA. Л. Волштейн

68582. К вопросу о строении акваполи- и гетерополисоединений. Спицын Викт. И., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 3, 502—509

Методом меченых атомов установлено, что взаимодействие ионов HPO_4^{2-} и WO_4^{2-} начинается уже в щел. области (pH 8—9) и приводит к получению непредельных фосфоровольфраматов или их двойных соединений с нормальным вольфраматом. Процесс образования акваполи- и гетерополисоединений связан с возникновением водородных связей между анионами к-т, вступающих в указанное взаимодействие. В структуре акваполианионов следует допустить также наличие оксониевых группировок. Строение гетерополисоединений предельного ряда типа фосфоромолибдатов или кремневольфраматов можно выразить общей ф-лой $H_m[RO_4(H_2MO_4)_{12}(H_2O)n]$, где R — неметаллич. элемент-комплексообразователь; *m* — основность отвечающей ему к-ты, M—Mo или W. По резюме автора

68583. Координационная теория и рентгеноструктурный анализ в вопросе изучения строения гетерополисоединений. Никитина Е. А., Бурис Е. В., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 3, 510—514

На основании анализа данных рентгеноструктурных работ устранены основные противоречия между ними и координационной теорией в вопросах двухслойного строения гетерополисоединений, координационного числа центрального атома, основности и состава внутрисферных заместителей. Проведено термографич. исследование важнейших насыщ. гетерополикислот. На основании полученных данных установлено различие в прочности связи гидратной, солеобразующей и внутрисферной воды. На основании прежних работ показано, что у гетерополисоединений, содержащих в качестве центрального атома группу H_2, внутрисферная вода связана более прочно, чем солеобразующая, что подтверждается также обменом H на D. Хим. свойства пара- и метавольфраматов, различная прочность связи воды у них заставляют отдать предпочтение координационным ф-лам этих гетерополисоединений. Резюме авторов

68584. Константы устойчивости внутрикомплексных солей двухвалентных металлов с пиколиновой и хинальдиновой кислотами. Судзуки, Ясуда, Ямасаки (Stability constants of picolinic and quinaldic acid chelates of bivalent metals. Suzuki Keinosuke, Yasuda Motoo, Yamasaki Kazuo), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 2, 229—231 (англ.)

Константы устойчивости внутрикомплексных солей пиколиновой (I) и хинальдиновой (II) к-т определены потенциометрич. методом Бьеррума для Ni, Zn, Pb, Cd и спектрофотометрич. методом для Cu. Равновесиям $M^{2+} + A^- \rightleftarrows MA^+$ и $MA^+ + A^- \rightleftarrows MA_2$, где A^- — анионы I и II, соответствуют K_1 и K_2. При 25° и ионной силе 0,1 $\lg K_1$ и $\lg K_2$ для I равны соответственно: 8,6 и 7,4 (Cu); 6,4 и 5,5 (Ni); 5,12 и 4,30 (Zn); 4,82 и 3,06 (Pb), 4,36 и 3,18 (Cd); для II определены только $\lg K_1$ для Ni и Pb: 4,19 и 4,0 (Cu, Zn и Cd образуют с II осадки). Для кислотной диссоциации I и II найдены $pk_2 = 5{,}44$ и 4,49; pk_1 для I принят равным 1,60, для II имеет место полная диссоциация. Сопоставлены величины отношения $\lg K/pK_2$ (K — полная константа устойчивости комплексов, равная $K_1 \cdot K_2$) для I и для других аминокислот с такой же комплексообразующей группировкой в циклах. Для I $\lg K/pK_2$ значительно больше, чем для гликоколя и пролина; упрочение комплексов с I авторы объясняют резонансом в пиридиновом кольце I. Л. Волштейн

68585. О влиянии анионов внешней сферы на характер замещения во внутренней сфере комплексных соединений. Гринберг А. А., Гильденгершель Х. И., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 2, 256—258

На обширном литературном материале и новых опытных данных показано влияние внешнесферных анионов на течение р-ций замещения во внутренней сфере комплексного катиона. При действии NH_3 и большого избытка $(NH_4)_2SO_4$ (I) на $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ образуется гидроксопентамминсульфат, при действии на $[Pt(CH_3NH_2)_4Cl_2]^{2+}$ получен $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$. При замене I на $(NH_4)_2HPO_4$ в 1-м случае образуется $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$, во 2-м ничего не выделяется. Взаимодействие смешанных тетраминов с NH_3 в присутствии PO_4^{3-} приводит к образованию смесей из пентамина и гексамина. При добавлении NH_3 или NaOH к р-ру полученных продуктов осаждался $[Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2$. Выход его возрастает при переходе от $[Pt(CH_3NH_2)_4Cl_2]Cl_2$ к $[Pt(CH_3NH_2)_3NH_3Cl_2]Cl_2$ и далее к $[Pt(CH_3NH_2)_2(NH_3)_2Cl_2]Cl_2$, $[Pt(CH_3NH_2)(NH_3)_3Cl_2]Cl_2$ и $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. Показано, что под влиянием различных внешнесферных анионов могут возникать различные продукты замещения. А. Аблов

68586. **Исследование процесса осаждения молибдата кальция из растворов молибдата натрия. Лебедев К. Б., Пономарев В. Д.**, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 1, 12—22 (рез. каз.)

68587. **К вопросу о разлагаемости свинцовых концентратов кислотами. Снопова Е. В., Левитская А. В.**, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 1, 86—91 (рез. каз.)

68588. **О взаимодействии двойного фторида урана IV и аммония с растворами карбонатов щелочей. Андреевская О. В., Венедиктова Р. В., Ядринцева А. Д., Лашкова Л. П., Толмачев Ю. М.**, Тр. Радиев. ин-та АН СССР, 1956, 7, 103—106

Двойной фторид U(4+) и NH_4 (I) быстро растворяется в холодных конц. р-рах Na_2CO_3, $NaHCO_3$ и $(NH_4)_2CO_3$; максим. растворимость его (в *г* UF_4 на 100 *мл* р-ра) при 20° соответственно равна 6,6, 2,4, и 5,0. Разбавление р-ров, а также прибавление к-т или щелочей разлагает комплекс. Параллельно процессу растворения I происходит окисление U (4+) до U (6+); окисление протекает и в атмосфере CO_2, способного, по предложению авторов, окислять U(4+). И. Рысс

68589 К. **Химия боратов. Часть 1. Обзор. Кемп** (The chemistry of borates. Part 1. A review. Kemp Peter Hayden. London, Borax Consol. Ltd., 1956, vii, 90 pp., ill., 12sh 6 d. (англ.)

68590 Д. **Изучение оксалатных комплексов некоторых металлов в растворе. Дубовенко Л. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Киевск. ун-т, Киев, 1957

68591 Д. **Исследование свойств геометрических изомеров трехвалентного кобальта. Ганиев А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

68592 Д. **Синтез и физико-химическое изучение гидроксосульфоцианомолибдатов. Сергеева А. Н.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Львовск. ун-т, Львов, 1957

См. также: Строение и св-ва молекул и кристаллов 68242, 68246, 68249, 68250, 68303, 68305, 68311, 68343, 68466. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 68422, 68425. Комплексные соед. 68160, 68169, 68245, 68371, 68462, 68506, 68923; Системы: металлич. 68367, 69402; солевые 68372, 68374, 68375, 70585; силикатн. 69401. Др. вопр.: получение UF_4 69263; окисление металлич. сплавов 70591, 70592

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

68593. **Возраст солнечной системы. Браун** (The age of the solar system. Brown Harrison), Scient. Amer., 1957, 196, № 4, 80—84, 86, 89—90, 92, 94 (англ.)

Научно-популярная статья, обобщающая работы по определению возраста Солнечной системы, Земли, древних пород и метеоритов. Наиболее вероятный возраст Земли 4,5 млрд. лет. Элементы вселенной образовались 4,9—6 млрд. лет тому назад. Р. Хмельницкий

68594. **Образование элементов. Фаулер** (Formation of the elements. Fowler William A.), Scient. Monthly, 1957, 84, № 2, 84—100 (англ.)

На основании литературных данных рассмотрены 4 теории образования элементов (равновесия, полинейтронного деления, неравновесного нейтронного захвата и синтеза в звездах). Подробно рассмотрен вопрос образования элементов в звездах, где основными р-циями являются образование гелия из водорода $4H^1 \rightarrow He^4$ с дальнейшим превращением его в углерод $3He^4 \rightarrow Be^8 + He^4 \rightarrow C^{12}$. Представлена схема дальнейшего синтеза элементов на основе ядерных процессов. Возраст Земли и, вероятно, Солнечной системы совпадает с периодом полураспада U^{238} (~ 5 млрд. лет). Библ. 54 назв. Р. Хмельницкий

68595. **Химия космических тел. Часть 2. Пролл** (Chemistry in space flight. Part 2. Proell Wayne), J. Space Flight, 1956, 8, № 10, 1—5 (англ.)

Обсужден вопрос образования различных по составу атмосфер планет и спутников солнечной системы. Предлагается схема и модель распределения газов между планетами и Солнцем. Р. Хмельницкий

68596. **Число атомов водорода на уровнях $n = 1$ и $n = 2$ в солнечной хромосфере. Пеккер, Пеккер** (Le nombre d'atomes d'hydrogène sur les niveaux $n = 1$ et $n = 2$ dans la chromosphère solaire. Pecker Charlotte, m-me, Pecker Jean-Claude), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 9, 1130—1132 (франц.)

68597. **Космическая распространенность калия, урана и тория и тепловые балансы Земли, Луны и Марса. Юри** (The cosmic adundances of potassium, uranium, and thorium and the heat balances of the Earth, the Moon, and Mars. Urey Harold C.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1956, 42, № 12, 889—891 (англ.)

Развитие нейтронно-активационного метода определения позволяет с большей точностью, чем это сделано в предыдущем сообщении (РЖХим, 1957, 26503), определить конц-ию K, U и Th в хондритах ($8{,}23 \cdot 10^{-2}$%, $1{,}13 \cdot 10^{-8}$ *г/г* и $3{,}8 \cdot 10^{-8}$ *г/г*). Предполагая, что конц-ия этих элементов на Земле, Луне и Марсе та же, можно допустить, что скорость генерации тепла (1,57 *эрг/г* за 1 год) не могла обеспечить расплавление минералов метеоритов. А. Чемоданов

68598. **Тектиты и утерянная планета. Стэр** (Tektites and the lost planet. Stair Ralph), Scient. Monthly, 1956, 83, № 1, 3—12 (англ.)

Приводится хим. состав тектитов и рассматриваются условия их образования. См. также РЖХим, 1957, 34185. А. Явнель

68599. **О замечаниях Бейтса и Моисеивича (1956) относительно O_3 и O_1*-гипотез возбуждения излучения OH в воздухе. Крассовский** (On the remarks of D. R. Bates and B. L. Moiseiwitsch (1956) regarding the O_3 and O_1 hypotheses of the excitation of the OH airglow. Krassovsky V. I.), J. Atmos. and Terr. Phys., 1957, 10, № 1, 49—51 (англ.)

Предварительное сообщение. На основании литературных данных, в том числе ракетных исследований Кумена, Сколника, Туси (1956), автор критикует O_3- и O_1*-гипотезы гидроксильного возбуждения, развитые Бейтсом и Моисеивичем (РЖХим, 1957, 34168) в пользу O_2*-гипотезы. А. Чемоданов

68600. **Дискуссионное замечание к докладу В. Вальхера. Панет** (Diskusionsbemerkung zu dem Vortrag von W. Walcher. Paneth F. A.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 6, 145 (нем.)

Подвергается сомнению достоверность приведенных Вальхером (РЖХим, 1957, 53860) масс-спектроскопич. данных об обогащении азота в верхних слоях атмосферы легкими изотопами (в результате действия гравитационного поля). По данным Панета даже соотношение между конц-иями He и Ar вплоть до высоты $\sim$ 60 *км* не изменяется. Гравитационный эффект в пределах этой высоты маскируется влиянием ветров. В. Левин

68601. Естественный фон при измерении радиоактивных аэрозолей. Ех (Jech Čestmír), Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 1, 34—44 (рез. англ.)

В феврале — марте 1955 г. двумя методами измерена естественная радиоактивность над Прагой. Получены следующие значения конц-ий: C_{Rn} $0{,}41 \cdot 10^{-13}$ и $0{,}2 \cdot 10^{-13}$, C_{Tn} $2{,}6 \cdot 10^{-15}$ и $1{,}7 \cdot 10^{-15}$ *кюри/л*. Пределы колебаний активности 35 : 1. Наклон начальной части кривой распада позволяет грубо оценить содержание в воздухе в-в с более длительным периодом полураспада. 1—4 марта 1955 г. зафиксировано наличие в атмосфере слабой долговременной активности, связанной, по-видимому, с производством опытных взрывов атомных бомб в Неваде. А. Чемоданов

68602. Кислород в антарктическом воздухе. Канушер (Oxygen in antarctic air. Kanwisher John), Tellus, 1957, 9, № 1, 137—138 (англ.)

Анализы проб воздуха, взятых в различных точках Антарктиды в течение 1954—1956 гг., показали, что содержание кислорода в антарктич. воздухе не отличается от его содержания в низких широтах. А. Чемоданов

68603. Доказательство существования атмосферного озона на поверхности моря с помощью инфракрасной спектрометрии. Тайлор, Йейтс (Infrared evidence for atmospheric ozone as sea level. Taylor J. H., Yates H. W.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 11, 998 (англ.)

24 мая 1956 г. в заливе Чезапик (38°39′ с. ш., 76°32′ з. д.) монохроматором с шириной спектральной щели 0,07 μ получены солнечный спектр и спектр угольной дуги; последняя была установлена на уровне моря на расстоянии 16,3 *км*. В обоих спектрах наблюдаются минимумы в области 9,5 и 9,65 μ (поглощение озона). Конц-ия озона над морем равна $2{,}6 \cdot 10^{-6}$%. А. Чемоданов

68604. О методах геохимического исследования. Харласс (Über geochemische Prospektionsmethoden. Harlass Eberhard), Urania (DDR), 1957, 20, № 3, 111—115 (нем.)

На основании литературных данных рассмотрена возможность исследования физ. хим. и ботанич. аномалий на поверхности, связанных с геохим. изменениями. Р. Хмельницкий

68605. О XX сессии Международного геологического конгресса в Мексике. Богданов А. А., Вестн. Моск. ун-та. Сер. биол., почвовед., геол., геогр., 1957, № 1, 3—15

68606. О значении минералогических работ для геологической службы. Уклонский А. С., Изв. АН УзССР. Сер. геол., 1957, № 1, 17—22 (рез. узб.)

68607. Химические аргументы касающиеся происхождения Земли. Юри (Evidencias quimicas con respecto al origen de la tierra. Urey Harold C.), Acta cient. venezolana, 1956, 7, № 1, 3—10 (исп.)

Некоторые известные положения могут быть использованы для построения гипотезы о происхождении Земли. Земля и другие планеты прошли короткий этап высокой т-ры. В это время происходило испарение силикатов, инертные газы терялись, изменяя состав атмосферы, но некоторые летучие в-ва вступали в соединения и удерживались. Азот накапливался в виде солей аммония. Одна из возможных р-ций этого процесса: $Mg_2SiO_4 + 2NH_4Cl = N_2$(газ) $+ 3H_2$(газ) $+ MgCl_2 + H_2O$(газ) $+ MgSiO_3$. Углерод при $> 1700°$ K вступает в р-цию с H_2, образуя ацетилен: $2C + H_2 \rightarrow C_2H_2$. При высоких т-рах углерод встречался только в виде CO и C_2H_2. Когда т-ра упала, но давление оставалось еще высоким, происходили процессы гидрирования: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ и $C_2H_4 + 2H_2 \rightarrow CH_4$. Автором рассчитана летучесть некоторых неорганич. соединений при высоких т-рах. Даны предполагаемые схемы строения Земли и метеоритов. Приводится элементарный состав Земли, планет и метеоритов (неполный). В. Мухин

68608. Химия земной коры. Полдерварт (Chemistry of the Earth's crust. Poldervaart Arie), Geol. Soc. America Spec. Paper, 1955, 62, 119—144 (англ.)

На основании литературных данных определен средний состав и кол-во главных элементов в гидросфере, атмосфере, биосфере и частично в литосфере, общая масса которых составляет соответственно (в 10^{15} *т*): 1644; 5,1; 0,1 и 23 000—24 000. Общее кол-во в земной коре (в 10^{15} *т*): H_2O 1800—2700, CO_2 250, Cl 35—40, N 6—8, S 4—7, O $\sim$ 10 000—15 000. Обсужден вопрос хим. эволюции земной коры в различные геологич. эпохи. Библ. 103 назв. Р. Хмельницкий

68609. Термодинамика и кинетика петрогенеза. Рамберг (Thermodynamics and kinetics of petrogenesis. Ramberg Hans), Geol. Soc. America Spec. Paper, 1955, 62, 431—448 (англ.)

С термодинамич. точки зрения рассмотрены основные типы процессов, происходящих в Земле (механич. перемещения, хим. и тепловой переносы). Дискутируется вопрос о возможности уменьшения энтропии Земли. А. Чемоданов

68610. Радиоактивность и возраст Земли. Хаутерманс (Radioaktivität und Alter der Erde. Houtermans F.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 6, 157—163 (нем.)

Рассмотрены теоретич. основы определения возраста свинцовым методом, проведен анализ данных по возрасту Земли, полученных разными методами на разных объектах. Библ. 21 назв. Р. Хмельницкий

68611. Наиболее древние породы. Аренс (Oldest rocks exposed. Ahrens Louis H.), Geol. Soc. America Spec. Paper, 1955, 62, 155—168 (англ.)

На основании литературных данных сделан вывод, что наиболее древними породами являются пегматиты из Южной Родезии и юго-восточной Манитобы — 2700 млн. лет. Разница в $\sim$ 700—1600 млн. лет между этим возрастом и возрастом Земли позволяет думать, что должны существовать более древние породы, хотя результаты статистич. исследования имеющихся данных не подтверждают этого. Путем сравнения данных по возрасту Земли, элементов и метеоритов возраст вселенной оценен в $\sim$ 5 млрд. лет. Показана важность изучения древних пород для геологии, биологии, геохимии, ядерной физики, астрономии. Р. Хмельницкий

68612. К вопросу об остаточной намагниченности изверженных горных пород в связи с их возрастом. Комаров А. Г., Докл. АН СССР, 1956, 110, № 2, 260—263

Проведено сравнительное изучение магнитных свойств нескольких тысяч образцов горных пород Урала и других регионов. Показано что магнитные характеристики пород, близких по возрасту, но часто различных петрографически, совпадают (и наоборот). Величина отношения остаточного геомагнетизма к индуцированному возрастает с уменьшением возраста породы (и наоборот) и по порядку величины не зависит как от региона, так и от разницы в основно-

сти породы и содержания ферромагнитных минералов. А. Чемоданов

68613. Определение возраста с помощью изотопов и геологическая шкала времени. Калп (Isotopic dating and the geologic time scale. Kulp J. Laurence), Geol. Soc. America Spec. Paper, 1955, **62**, 609—630 (англ.)

На основании обобщения литературных данных рассмотрены свинцовый, рубидий-стронциевый и калий-аргоновый методы, их историч. развитие, принципы, область применения и ошибки, вызываемые различными факторами. Возраст Земли оценен в ~4,5, а возраст древнейших пород ~3,5 млрд. лет. Библ. 41 назв. Р. Хмельницкий

68614. Данные Компани Хамбл Ойл по возрасту, полученные с помощью радиоуглерода. I. Браннон, Дотри, Перри, Саймонс, Уитакер, Вильямс (Humble Oil Company radiocarbon dates I. Brannon H. R., Jr, Daughtry A. C., Perry, Simons L. H., Whitaker W. W., Williams Milton), Science, 1957, **125**, № 3239, 147—150 (англ.)

Представлены результаты анализа и характеристика 39 образцов пород с величиной возраста от 250±100 до >37 000 лет. Анализ проведен по методу пропорционального счета CO_2 (РЖХим, 1957, 16017) с использованием величины периода полураспада радиоуглерода 5568±30 лет. Р. Хмельницкий

68615. Аргоновый метод определения возраста и его применение. Герлинг Э. К., Ященко М. Л., Ермолин Г. М., Бюл. Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций. АН СССР, 1957, вып. 2, 8—27

Приведены результаты работы, проводимой с 1951 г. в Лаборатории геологии докембрия АН СССР. Получено новое значение константы К-захвата K^{40}, равное $(6{,}02\pm0{,}06)\cdot10^{-11}$ лет$^{-1}$. На основании анализа ~ 100 образцов установлено, что возрастные значения, полученные аргоновым методом для молодых минералов и пород, хорошо согласуются с величинами возраста по He, Pb и геологич. данными. Наиболее подходящими объектами для определения возраста являются слюды. Для древних микроклин-пертитов, микроклиновых гранитов и плагиоклазов, в которых обнаруживаются антипертитовые вростки, получены заниженные данные. Возраст пород 4 магматич. циклов Балтийского щита (по слюде в млн. лет): I 1860, II 1800, III 1560—1730, IV 1510. См. также РЖХим, 1957, 54180. Р. Хмельницкий

68616. Тритий. Существует ли в природе исходный материал для получения термоядерной энергии. Блан (Le tritium. Matière première de l'énergie thermonucléaire existe-t-il dans la nature? Blanc Daniel), Age nucléaire, 1957, № 3, 34—39, 1, 3, 5 (франц.; рез. англ., нем., исп.)

Обзор исследований, посвященных поискам и определению возможных конц-ий трития в природе (в метеоритах, атмосфере, природных водах, горных породах и пр.). В. Левин

68617. Минералогический подход к усовершенствованию процессов извлечения урана, практикуемых в Витватерсранде. Либенберг (A mineralogical approach to the development of the uranium extraction processes practised on the Witwatersrand. Liebenberg W. R.), J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy, 1956, **57**, № 4, 153—208 (англ.)

Рассмотрены физ. и хим. свойства уранинита и других урансодержащих минералов в связи с проблемой извлечения их из вмещающих конгломератов и остатков. Р. Хмельницкий

68618. Методы поисков месторождений урана. Мелков В. Г. (ウラン鑛床の探査法.メルコフV.G.), 原子エネルギ, Гэнси энэруги, Атомн. энергия, 1956, **1**, № 1, 106—115 (японск.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 4148.

68619. Уран Колорадского плато. Линдстром, Гринслейд (Uranium on the Colorado Plateau. Lindstrom Philip, Greenslade James), Mining Engng, 1957, **9**, № 2, 181—182 (англ.)

68620. Болтвудит, новый силикат урана. Фрондел, Ито (Boltwoodite, a new uranium silicate. Frondel Clifford, Ito Jun), Science, 1956, **124**, № 3228, 931 (англ.)

Описаны желтые наростообразные агрегаты в песчанике, представляющие продукт окисления первичных урановых руд. Ассоциирующие минералы: брошантит, беккерелит, гипс и неидентифицированный уранил-силикат. Уд. вес нового минерала 3,6. Слабо флуоресцирует в УФ-лучах. Двуосный, с прямым погасанием и слабым плеохроизмом; nX 1,688 (бесцветный), nY 1,996? (желтый), nZ 1,703 (желтый). Минерал орторомбич. или, подобно склодовскиту, моноклинный. Результаты хим. анализа образца с брошантитом и небольшим кол-вом неидентифицированного материала (в %): K_2O 8,03, Na_2O 0,33, UO_3 58,68, SiO_2 12,74, CuO 9,61, SO_3 2,12, H_2 7,33, нерастворимый остаток 0,19. Установлена структурная связь со склодовскитом. Вероятна ф-ла $K_2(UO_2)_2(SiO_3)_2(OH)_2\cdot5H_2O$. Минерал назван в честь радиохимика Б. Болтвуда (1870—1927) из Йэльского ун-та. Р. Хмельницкий

68621. Формы нахождения редких элементов в земной коре. Абрамович Ю. М., Уч. зап. Молотовск. ун-т, 1956, **10**, № 2, 179—184

Обзор. Рассмотрены следующие формы: 1) самостоятельные минералы; 2) второстепенные примеси в минералах (изоморфные, рассеянные и сорбированные), 3) р-ры (магмы, вулканич. стекла и различные воды), 4) газовые смеси (газовые струи, окклюзия, атмосфера), 5) организмы, 6) искусств. минералы. Библ. 27 назв. Р. Хмельницкий

68622. Определение распространенности некоторых химических элементов и надежность этих определений. Флейшер (Estimates of the abundances of some chemical elements and their reliability. Fleischer Michael), Geol. Soc. America Spec. Paper, 1955, **62**, 145—154 (англ.)

На основании литературных данных рассмотрены результаты определения Ge, Ga, Y и Bi, проведенного за последние 20—30 лет различными методами в породах и минералах. Автор считает, что ценные данные по распространенности могут быть получены при дальнейшем систематич. спектрографич. исследовании многих пород с учетом региональных изменений. Р. Хмельницкий

68623. К проблеме влияния «лантанидного сжатия» на геохимию гафния, тантала и вольфрама. Пацал (Příspěvek k problému vlivu «lanthanidové kontrakce» na geochemii hafnia, tantalu a wolframu. Pácal Zdeněk), Věst Ústřed ústavu geol., 1957, **32**, № 1, 41—47 (чешск.; рез. англ.)

На основании литературных данных обсужден вопрос геохим. поведения пар элементов Zn — Hf, Nb — Ta, Mo — W и их сродство, возникшее в результате уменьшения ионных и атомных радиусов более тяжелых элементов в паре. В ряду элементов Au — Bi, кроме «лантанидного сжатия», следует отметить влияние металлов Pt-группы. Р. Хмельницкий

68624. Геохимия стронция. Турекян, Калп (The geochemistry of strontium. Turekian Karl K., Kulp J. Laurence), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **10**, № 5-6, 245—296 (англ.)

Методами эмиссионной спектроскопии и изотопного разбавления изучено ~ 700 образцов базальтовых (I)

и гранитных (II) пород, известняков (III), сланцев (IV) и пелагич. осадочных образований (V) разных континентов. Среднее содержание Ca (%), Sr (10^{-4}%) и отношение (Sr : Ca)·10^3 соответственно равны: I 7,1; 465; 6,5; II (в двух группах образцов с разным кол-вом Ca) 0,6; 100 16,7 и 1,9; 440; 23,0; III 40,0; 610; 1,5; IV 5,0; 300; 6,0; V 35,0; 2075; 5,9. Среднее содержание Sr в земной коре 4,5·10^{-2}%. Источники осадочных образований в палеозое характеризовались более низким отношением Sr : Ca, чем после палеозоя. Увеличение отношения Sr : Ca в море к концу палеозоя является возможной причиной изменения в эволюции морских беспозвоночных; в связи с этим арагонитовые постройки (или кальцитовые с большим содержанием Sr) начинают преобладать над кальцитовыми.
Р. Хмельницкий

68625. К вопросу об определении селена. Чадек, Долежал (Příspěvek ke stanovení a geochemii selenu. Čadek Josef, Doležal Jan), Věst. Ústřed. ústavu geol., 1957, 32, № 1, 28—40 (чешск.; рез. англ.)

Разработан метод определения очень малых кол-в Se, заключающийся в выделении его в виде бромида, восстановлении и полярографич. определении. Содержание Se (в об. %) и отношение Se : S равно: в пиритах высокотемпературного гидротермального происхождения (3 образца) 0,0025—0,0072, 1 : 6900—1 : 20 000, пиритах гидротермального (средние т-ры) и осадочного происхождения (4 образца) 0,0011—0,0012, 1 : 41 600—1 : 45 000, пирротине (гидротермальный, низкотемпературный) 0,00015; 1 : 200 000, сфалерите (гидротермальный, высокотемпературный) 0,0067, 1 : 4500, марказите (осадочный) 0,0004, 1 : 116 000.
Р. Хмельницкий

68626. Некоторые вопросы, связанные с утечкой гелия из пород и минералов. Венкатасубраманьян (Some aspects of helium leakage from rocks and minerals. Venkatasubramanian V. S.), J. Indian Inst. Sci., 1956, (A—B)38, № 2, A96—A99 (англ.)

На основании литературных и расчетных данных показана невозможность диффузии He из идеальных кристаллов породообразующих минералов. Диффузия возможна только на границе зерна уранового минерала и связана с нарушением структуры, вызываемым радиоактивными превращениями. Ввиду этого утечка He зависит от величины зерен и увеличивается с их уменьшением. Приведен расчет, показывающий возможность утечки He из зерен циркона размером 0,01—100μ.
Р. Хмельницкий

68627. Содержание и задачи современных экспериментальных исследований в области минералообразования. Хитаров Н. И., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 2, 281—293

Обзор. Библ. 54 назв.
Р. Хмельницкий

68628. Анализ минералов на флюоресцентном рентгеновском спектрографе. Карл, Кемпбелл (The fluorescent X-ray spectrographic analysis of minerals. Carl Howard F., Campbell William J.), ASTM Spec. Techn. Publ., 1954, № 157, 63—68 (англ.)

Разработан быстрый метод анализа различных минералов и руд на флюоресцентном рентгеновском спектрографе. В зависимости от метода стандартизации образцы разбиты на 4 группы: 1. Конц-ия одного элемента меняется в руде с постоянными абсорбционными свойствами; точность анализа 0,01% при конц-ии 0,1% (до 50 анализов в день). 2. Два элемента в виде окислов, легко выделяемые из руд (Nb и Ta); воспроизводимость ± 2% и хуже. 3. Два элемента в руде постоянного состава (Fe и Mn в некоторых марганцевых рудах); среднее расхождение между хим. и рентгеновскими анализами < 10% для 40 образцов. 4. Один или несколько элементов в руде разного состава (окись ниобия в Nb-Ta рудах); при конц-иях < 1—2% интенсивность линейно зависит от конц-ии.
А. Чемоданов

68629. Рентгенометрический определитель минералов. Михеев В. И., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 2, 245—253; Кристаллография, 1957, 2, № 4, 466—469 (рез. англ.)

68630. Упрощенный метод идентификации рудных минералов. Бауи, Тейлор (Ore mineral identification simplified. Bowie S. H. U., Taylor K.), Nature, 1957, 179, № 4560, 628—629 (англ.)

Определение производится последовательным измерением отражательной способности с помощью фотометра и измерением твердости на вдавливание с помощью микротвердометра. Приведены результаты определения 25 рудных минералов с величинами отражательной способности от ~10 до ~77% и твердости (в числах Виккерса) от ~50 до ~1500.
Р. Х.

68631. Новые минералы. IV. Бонштедт-Куплетская Э. М., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 1, 116—130

Новые минералы: абсит, аллокит, бёггильдит, бурсаит, виноградовит, гаррельсит, гидронастуран, гониерит, гельит, даттонит, β-дуфтит, ибонит, карпинскиит, карпинскит, клиночевкинит, куплетскит, лимаит, ненадкевит, мавудзит (ферутит), метатюямунит, некоит, никелевый β-керолит, ноланит, осумилит, перрьерит, псевдолауэит, смизит, смольяниновит, ториевий флуоресцирующий минерал, ургит, феррикеролит. Новые данные: старкиит, линдакерит, α-дуфтит, тухуалит. Дискредитированные минералы: авелиноит (= цириловит), альваролит (= мангантанталит), арсентсумебит (α-дуфтит + байльдонит), дидерихит (= рётзерфордин), купроплюмбит (= байльдонит), меланолит (= делессит), трихальцит (= тиролит с Урала, = лангит из Юты), фрейринит (= лавендулан), ферутит (= мавудзит). Часть III см. РЖХим, 1957, 47715.
Г. Воробьев

68632. Ордоньезит, антимонат цинка — новый минерал из Гуанайато (Мексика). Суицер, Фошаг (Ordoñezite, zinc antimonate, a new mineral from guanajuato, Mexico. Switzer George, Foshag W. F.), Amer. Mineralogist, 1955, 40, № 1-2, 64—69 (англ.)

Минерал встречается в прожилках риолитовых пород в ассоциации с касситеритом, кристобалитом, тридимитом, гематитом, санидином, топазом и флюоритом в виде друз сдвойникованных тэтрагональных кристаллов до 2 *мм*. Цвет от светло- до темно-коричневого, блеск алмазный, без спайности, излом раковистый, твердость 6,5, уд. в. 6,635 (вычисленный 6,657). Одноосный (+), $n > 1{,}95$. Образует плоскости по {01 011} и {110}, обычно сдвоен по {013}. Размеры ячейки: *a* 4,67, *c* 9,24 А. Пространственная группа $P4/mnm$. Структура типа трирутила, изоструктурен с тапиолитом ($FeTa_2O_6$), бистромитом $MgSb_2O_6$. Рентгенограмма порошка идентична с синтетич. $ZnSb_2O_6$. Спектроскопич. состав (в %): Zn, Sb > 1; Al, Si $n \cdot 10^{-1}$; Mg, Sn, Fe, Na, Cu $n \cdot 10^{-2}$; Ca, Mn, Ti, Li, In $n \cdot 10^{-3}$. Результаты хим. анализа (в %): ZnO 20,07, Sb_2O_5 80,49, сумма 100,56. Ф-ла $ZnSb_2O_6$. Минерал назван в честь Ордоньеза — бывшего руководителя Института геологии, одного из крупнейших геологов Мексики.
Р. Хмельницкий

68633. Оптические и физические свойства кнебелита. Хенриквес (Optical and physical properties of knebelite. Henriques Åke), Arkiv mineralogi och geol., 1957, 2, № 3, 255—269 (англ.)

Приведены результаты физ., оптич., рентгеновского и хим. исследований образцов из 10 месторождений Швеции. Пределы хим. состава (в %): SiO_2 28,24—31,58,

Al_2O_3 0,28—0,92, Fe_2O_3 0,66—2,02, FeO 31,87—60,65, MnO 5,75—34,63. MgO 0,97—12,96, CaO 0,02—0,80, Na_2O + + K_2O до 0,04, H_2O^+ до 0,83, H_2O^- до 0,07, CO_2 до 0,16.

Р. Хмельницкий

68634. Эскдалемурский толейит и его значение для понимания генезиса толейитов. Эллиотт (The Eskdalemuir tholeiite and its contribution to an understanding of tholeiite genesis. Elliott R. B.), Mineral Mag., 1956, **31**, № 234, 245—254 (англ.)

Толейит Эскдалемурской дайки сложен (в %) стеклом (42,2%), плагиоклазом (24,4), пироксеном (30,6), магнетитом (2) и хлоритом (1). Результаты хим. анализа (в %): SiO_2 60,22, TiO_2 0,64, Al_2O_3 14,06, Fe_2O_3 0,90, FeO 6,58, MnO 0,08, MgO 4,28, CaO 7,36, K_2O 1,36, Na_2O 2,95, H_2O- 0,22, H_2O+ 1,53, P_2O_5 0,11. Хим. состав отвечает андезиту, хотя минер. состав явно базальтовый. Это объясняется гранитным (кислым) составом остаточного стекла (в %): SiO_2 70,58, TiO_2 0,65, Al_2O_3 11,62, Fe_2O_3 1,35, FeO 1,52, MnO 0,02, MgO 0,72, CaO 1,36, K_2O 3,10, Na_2O 3,44, H_2O+ 4,98, P_2O_5 0,18. Автор считает, что это явление обусловлено, как и в других разностях толейитовой серии Северной Англии, фракционной кристаллизационной дифференциацией базальтовой магмы.

В. Кудряшова

68635. О растворении цирконов в изверженных горных породах. Вахрушев В. А., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, 601—603

Изучены цирконы (I) в прозрачных шлифах и искусств. протолочках сиенитов Кондомского р-на Горной Шории (Западная Сибирь). В образцах, отобранных из одного и того же массива, содержание I резко изменяется в зависимости от интенсивности проявления послемагматич. процессов. Максим. кол-во I наблюдается в малоизмененных разностях, миним. — в альбитизированных. Неизмененным I более свойственны идиоморфные или слабо округлые очертания кристаллов, а для сильно альбитизированных разностей характерны округлые (яйцевидные) или интенсивно корродированные зерна, присутствие которых не может быть объяснено захватом их из вмещающих осадочных пород. По-видимому, имел место процесс хим. растворения I щел. послемагматич. р-рами, воздействующими на сиениты.

Р. Хмельницкий

68636. Редкие минералы гранитных пегматитов Баната. 1. Суперчану (Minerale rare în pegmatitele granitice din Banat. (I). Superceanu Caius), Rev. minelor, 1957, **8**, № 3, 140—154, 105—106 (рум.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Описаны минералы двух месторождений пегматитов в области Банат. В первом месторождении — Терегова присутствуют: колумбит, танталит, монтебразит, сподумен, циркон и молибденит. Результаты хим. анализов (в %): колумбит, ниоботанталит и танталит (2 образца) Nb_2O_5 56,23; 49,85; 12,42; 20,15; Ta_2O_5 17,10; 26,18; 66,21; 57,02; FeO 13,42; 12,14; 12,60; 13,42; MnO 5,32; 5,57; 6,62; 5,61; CaO 1,01; —; —; —; WO_3 0,13; 0,17; 0,26; 0,20; TiO_2 2,10; 0,21; 0,06; 0,12; SnO_2 0,13; 0,18; 0,46; 0,42; SiO_2 0,47; —; —; 0,62; монтебразит (3 образца) P_2O_5 45,90; 49,05; 47,18; Al_2O_3 31,26; 30,05; 30,81; Li_2O 7,13; 5,62; 5,81; Na_2O 3,66; 6,02; 5,20; K_2O 0,55; 0,62; 0,56; CaO 1,56; 2,46; 1,85; MgO 0,01; —; —; F 1,46; 1,26; 1,32; Fe 0,57; 0,68; 1,15; Mn 0,07; 0,10; 0,11; SiO_2 3,38; 5,41; 5,46; 5,32; H_2O^+ 2,55; 1,18; H_2O^- 0,12; 0,08; 0,09. Приведены результаты спектральных анализов. Во втором месторождении Тылба (район Войслова) присутствуют: берилл, фторапатит, турмалин и спессартин.

Г. Воробьев

68637. Образование ванадийсодержащих титанистых магнетитовых руд Маюрбхандж, Индия. Рой (Origin of the vanadium-bearing titaniferous magnetite ores of Mayurbhanj, India. Roy Supriya), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1956, **A22**, № 5, 285—293 (англ.)

Руды связаны с серией норит-анортозитовых пород. Рудные тела тесно ассоциируют с дайками и неправильными массами гранулитовых норитов, которые секут как норито-анортозитовые массивы, так и вмещающие породы. Они сложены плагиоклазом (лабрадор), клино- и ортопироксенами, амфиболом, биотитом, хлоритом, апатитом, кварцем, магнетитом, ильменитом и вторичными минералами. Минералы магнетито-ильменитовой группы выделялись в ходе магматич. процесса в виде нескольких генераций. Ранняя генерация представлена небольшими скоплениями идиоморфных зерен магнетита. Поздние магматич. более значительные выделения окислов Ft и Ti заполнили интерстиции и заместили ранее образовавшиеся минералы — плагиоклазы и пироксены. Т-ра образования различных магнетитов 900—500°. На основании исследований, автор приходит к выводу, что описываемые руды образовались в результате инъекции остаточного рудного р-ра норит-анортозитовой магмы.

В. Кудряшова

68638. Флюорит и десмин из Режевского района. Шерстюк А. И., Тр. Свердл. горн. ин-та, 1956, вып. 26, 104—107

Флюорит и десмин приурочены к пегматитовым жилам в порфировидных биотитовых гранитах. Изучение минералогич. состава жил показывает, что названные минералы следует считать гидротермальными, образовавшимися в последнюю стадию пегматитового процесса.

Р. Хмельницкий

68639. О реликтовом карбонате в скарнах. Каминская В. И. Сб. тр. научн. конференции. Вып. I. Кемерово, 1957, 92—94

68640. Минералы золота, теллура и парагенетические ассоциации одного из месторождений Южного Алтая. Зыков Е. А., Прямоносов П. С., Научн. работы студ. Свердл. горн. ин-т, 1957, сб. 3, 5—14

Макроскопически и микроскопически исследовались образцы руд из жильного золоторудного месторождения в Южном Алтае. Выделяются следующие парагенетич. ассоциации минералов: 1) карбонат-серицит-пиритовая, 2) кварцево-шеелитовая 3) кварцево-пиритовая, 4) свинцово-сурьмяно-теллуридовая (фрейбергит, галенит, алтаит, нагиагит, калаверит, тетрадимит, гессит, теллуровисмутит, креннерит, риккардит, самородный теллур, самородное золото), 5) кальцитовая. Серебро вначале отлагалось в форме фрейбергита, а позже в виде теллуридов.

И. Липова

68641. Геологическая экскурсия по серебро-свинцовым месторождениям Мексики. Бокий Г. Б., Шаталов Е. Т., Вест. Моск. ун-та. Сер. биол., почвовед., геол., геогр., 1957, № 1, 47—55

68642. Состав свинцово-цинковых руд месторождения Уайзмен-Крик (Новый Южный Уэльс). Стантон (The composition of some lead-zinc ores from Wiseman's Creek, New South Wales. Stanton R. L.), Proc. Australas. Inst. Mining and Metallurgy, 1955, № 176, 37—46 (англ.)

Рудные тела месторождения представлены серией линз, залегающих среди сланцев. Минералогич. состав руд: кварц, хлорит, серицит, пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, тетраэдрит, арсенопирит. В незначительных кол-вах присутствуют Ag и Au. Приведены 3 диаграммы состава, построенные на основании 60 хим. анализов.

И. Липова

68643. О новом минерале — арсенат-беловите. Яхонтова Л. К., Сидоренко Г. А., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, **85**, № 3, 297—302

В связи с тем, что заявленные новые минералы Е. И. Нефедовым в 1953 г. (Зап. Всес. минералог. о-ва, 1953, **82**, № 4, 317) и П. С. Бородиным и М. Е. Казаковой в 1954 г. (РЖГеол, 1955, 1617) получили одно название — «беловит», авторы предлагают назвать пер-

вый из них — арсенат-беловитом, а второй — фосфат-беловитом. В статье сообщается о результатах изучения арсенат-беловита, который встречен в зоне окисления безымянного As-Co-месторождения. Цвет минерала белый (похож на халцедон), розовый (от примеси эритрина) и зеленоватый (от примеси глинистого в-ва); под микроскопом — бесцветный. Образует призматич. кристаллы, иногда в виде агрегатов с роговиковой структурой; наблюдаются полисинтетич. двойники и веерообразные сростки. Угол погасания $cN'g = 12—15°$, оптич. знак (+). Показатели преломления $N'g = 1{,}698—1{,}704$, $N'p = 1{,}678—1{,}697$. Результаты хим. анализа белой, розовой и зеленоватой разностей беловита (соответственно в %): SiO_2 0,14; 0,08; 0,33; Al_2O_3 0,44; 0,12; 1,83; Fe_2O_3 0,21; нет; 0,91; MgO 9,39; 10,53; 9,07; CaO 27,20; 28,11; 26,08; MnO 0,03; нет; нет; CoO нет; 0,64; следы; NiO нет; нет; 0,75 (0,65); As_2O_5 52,51; 50,91; 51,85, H_2O^- 1,26; 1,82; 0,44; H_2O^+ 7,93; 7,75; 8,18; F 1,12; 1,08; 1,88; сумма (с поправкой $F_2 = O$) 99,76; 100,58; 100,24. На кривой нагревания отмечены следующие эндотермич. остановки: 1) 100—120° (0,60% воды), 2) 220—240° (0,72%), 3) 330—350° (0,44%), 4) 420—520° (7,06%). Из полученных данных выведена новая ф-ла $H_2Ca_2Mg(AsO_4)_2(OH_2F_2)$. Таким образом, арсенат-беловит входит в группу розелита (с общей ф-лой $H_2Ca_2R^{2+}(AsO_4)_2(OH)_2$), которая является изоструктурным аналогом группы апатита.

Г. Воробьев

68644. Растворимость фосфатов. Скорость растворения фосфатов кальция в растворах фосфорной кислоты. Хафман, Кейт, Деминг, Элмор (Solubility of phosphates. Rates of solution of calcium phosphates in phosphoric acid solutions. Huffman E. O., Cate W. E., Deming M. E., Elmore Kelly L.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 4, 266—275 (англ.)

Изучен процесс растворения 8 синтетич. фосфатов кальция и 3 естественных фторапатитов. Хим. состав образцов из Южной Америки, Мексики и Канады и теоретически рассчитанный по ф-ле $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ соответственно (в %): CaO 55,8; 55,6; 54,3; 55,6; P_2O_5 40,4; 41,3; 40,0; 42,2; F 3,3; 3,3; 3,4; 3,77; CO_2 0,4; 0,1; 0,3. Обнаружены в виде примесей: Cl, Ag, Al, Ce, Fe, La, Mg, Mn, Na, Pb, Si, Sr, Yb, Y. Скорость растворения обратно пропорциональна pH р-ра. Рассмотрены влияния т-ры и перемешивания, сняты кинетич. кривые и обсужден механизм растворения. Растворение ортофосфата кальция определяется диффузией, а стекловидного метафосфата кальция — хим. р-цией, по всей вероятности, гидролитич. разложением.

Р. Хмельницкий

68645. Цирконы в породах. 1. Осадочные породы. Полдерварт (Zircons in rocks. 1. Sedimentary rocks. Poldervaart Arie), Amer. J. Sci., 1955, **253**, № 8, 433—461 (англ.)

Описаны размеры и форма зерен циркона (I) в осадках. В процессах осадкообразования I является наиболее устойчивым. Только щел. р-ры могут его корродировать: мельчайшие частички растворяются и получающиеся сложные анионы Zr адсорбируются на гидратах окислов Fe. Поэтому в глинистых сланцах только часть общего Zr присутствует в виде I; а в океанич. глинах I отвечает только небольшой части общего Zr. В песчаных преобладает I в виде хорошо окатанных зерен, в алевролитах увеличивается число угловатых обломков зерен, а в глинистых сланцах хорошо окатанные зерна присутствуют в меньшинстве. Грубые обломки I находятся в осадках в подчиненном кол-ве. Среднее отношение удлинения таких зерен не превышает 2. Среднее значение размеров зерен I понижается от аренитов к лютитам. Устойчивость малаконов меньше, чем прозрачных I; соответственно песчаники и алевролиты содержат мало малаконов. Приводится ряд примеров, иллюстрирующих роль I в осадкообразовании.

Н. Соколова

68646. Некоторые закономерности географического распространения современных конкреций в осадках и почвах. Македонов А. В., Изв. АН СССР, Сер. геол., 1957, № 4, 43—58

68647. Расчленение и корреляция отложений с помощью физико-химических показателей. Султанов А. Д., Элми эсэрлэр. Азэрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-т, 1956, № 12, 43—53 (рез. азерб.)

На основании эксперим. и литературных данных рассмотрено применение методов: электрометрич. определения pH и Eh водн. суспензий пород, термич. определения коллоидно-дисперсных минералов, спектроскопич. изучения малых элементов пород, изучения анионов водн. вытяжки пород и органич. углерода.

Р. Хмельницкий

68648. Байерит в венгерском боксите. Гедеон (Bayerite in Hungarian bauxite. Gedeon T. G.), Acta geol. Acad. sci. hung., 1956, **4**, № 1, 95—105 (англ.; рез. русск.)

Исследовано 12 образцов бокситов из различных месторождений Венгрии. Общий хим. состав: Al_2O_3 35,93—56,56, SiO_2 1,50—12,77, Fe_2O_3 13,41—29,92, TiO_2 2,20—2,95, CaO 0,17—0,87, MgO 0,06—0,23, MnO_2 0,06—0,34, п. п. п. 12,84—24,61. Термич. анализом в бокситах обнаружены байерит, гидраргиллит, бёмит, каолинит, хлорит. По термич. разложению байерит существенно отличается от гидраргиллита: при высушивании в течение 2 час. при 230° из 3 молей воды удаляется 1 моль, при высушивании при 300° удаляется все кол-во воды.

Р. Хмельницкий

68649. Физико-химические исследования туфовых песков и изыскание новых путей их применения. Хармандарян К. В., Изв. АН АрмССР. Физ.-матем., естеств. и техн. н., 1956, **9**, № 10, 13—27 (рез. арм.)

Исследованы туфовые пески 3 месторождений Приереванского р-на: Аванского, Ариндэкского и Джервежского. Результаты хим. анализа 3 образцов (в %): SiO_2 61,91—63,77, TiO_2 0,55—0,81, Al_2O_3 15,00—16,35, Fe_2O_3 + FeO 3,60—3,81, MnO 0,02—0,03, CaO 3,05—4,92, MgO 1,14—1,98, Na_2O 4,65—4,72, K_2O 2,61—3,88, H_2O (100°) 0,66—1,03, п. п. п. 2,20—2,66. Пески представляют собой определенную область диаграммы состояния 3-компонентной системы $SiO_2 — Al_2O_3 — (Na, K)_2O$. Большая часть туфовой магмы в виде жидкой полувязкой смеси этих окислов в условиях быстрого охлаждения затвердела в вулканич. стекло, составляющее 80% туфовой породы. Установлены возможности применения туфовых песков в различных отраслях пром-сти.

Р. Хмельницкий

68650. Нахождение туффитовой брекчии в неокоме Малой Фатры к юго-востоку от села Варин. Зорковский (Výskyt tufitickej brekcie v neokóme Malej Fatry, juhovýchodne od obce Varín. Zorkovský Belo), Geol. práce SAV. Zprávy, 1956, № 8, 180—186 (словацк.; рез. русск., нем.)

Петрографическим изучением установлено, что названные туффитовые брекчии, впервые описанные Андрусовым, состоят из обломков не авгитовых пород, о чем свидетельствует наличие кальцитовых псевдоморфоз по оливину, а лимбургитов. Приведен хим. анализ брекчии.

Г. Воробьев

68651. Морфология монтмориллонита из Унтер-Рупсрот [Германия]. Никсон, Уир (The morphology of the Unter-Rupsroth montmorillonite. Nixon H. L., Weir A. H.), Mineral. Mag., 1957, **31**, № 236, 413—416 (англ.)

Произведен электронномикроскопич. и рентгеноскопич. анализ Na-монтмориллонита, представляющего

продукт позднего гидротермального изменения. Результаты хим. анализа (в %): Fe_2O_3 0,43, FeO 0,00 MgO 2,13. Подтверждено наличие псевдогексагональной структуры. Р. Хмельницкий

68652. **Изучение почв Гиттиа. IV. Краткое сообщение о связывании меди в некоторых почвенных профилях. Шлихтинг, Викландер** (Studien über Gyttja-Böden. IV. Kurze Mitteilung über die Bindung des Kupfers in einigen Profilen. Schlichting Ernst, Wiklander Lambert), Kgl. lantbrukshögskol. ann., 1956, **22,** 93—99 (нем.)

В почвах Гиттиа на различных глубинах определялось содержание Cu и сульфидов и проводились опыты по извлечению Cu комплексообразователями и плесенью *Aspergillus.* В исследованных почвах не наблюдалось прочного связывания Cu гумусовыми в-вами или фиксирования в виде сульфида. Признано, что кол-во доступной растениям Cu является достаточным. Таким образом, причина явления, отмеченного Штенбергом (Stenberg M. и др., Medd. Kgl. lantbruksakad. Vetenskapsavdeln, 1949, № 4; Kgl. lantbrukshögskol. ann., 1949, **16,** 545—557, остается невыясненной. Часть III см. Kgl. lantbrukshögskol. ann., 1950. Л. Афанасьева

68653. **Изучение глинистого вещества в почвах рисовых полей. Часть 4. Влияние заболачивания и дренирования на глинистые минералы в почвах рисовых полей. Утияма, Оникура** (水田土壌に於ける粘土の生成に關する研究. 第 4 報. 湛水及び落水の影響. 内山修男, 鬼 豊), 日本土壌肥料學雜誌, Нихон додзёхирёгаку дзасси, J. Sci. Soil and Manure, Japan, 1956, **27,** № 5, 202—206 (японск.; рез. англ.)

Приведены хим. анализы и рентгенограммы глинистого в-ва (фракции $< 0,15$ и $< 0,6—1,0$ μ) после различных сроков заболачивания и дренирования. Часть 3 см. РЖХим, 1957, 54223. Г. Воробьев

68654. **Вопросы теории почвообразования в поймах рек лесной зоны. Добровольский Г. В.,** Вестн. Моск. ун-та. Сер. биол., почвовед., геол., геогр., 1957, № 1, 69—82

68655. **Подвижность и восприимчивость ионов фосфора в почвах, исследованные с помощью изотопов. Барбье** (Die Beweglichkeit und Aufnehmbarkeit der Phosphorionen des Bodens, untersucht mittels Isotopen. Barbier G.), Atompraxis, 1957, **3,** № 3, 80—85 (нем.)

Изложены принципы, область применения и недостатки метода. На основании эксперим. и литературных данных показано, что ионы PO_4^{3-}, находящиеся в почвенных водах, усваиваются количественно растениями. Кол-во усвоенных ионов зависит не только от общего кол-ва PO_4^{3-} в почве, но и от подвижности этих ионов, связанной со степенью протекания диффузионных процессов в данной почве. Р. Хмельницкий

68656. **О содержании ванадия в породах Апшеронского полуострова. Векилова Ф. И.** (Абшерон мәһсулдар гаты с сухурларында ванадиумун јајылмасы һаггында. Вәкилова Ф. И.). Мә'рузәләр. АзәрбССР әлмләр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, **13,** № 3, 305—309 (азерб.; рез. русск.)

Обсуждены результаты определения V в 162 систематически отобранных пробах из разреза третичных отложений (продуктивная толща, подстилающие и покрывающие ее свиты). За исключением пород диатомовой, майкопской и коунской свит, V в осадочных породах распространен равномерно; отношение максим. и миним. содержания $> 2,5—3$. Содержание (10^{-2}%): в глинах майкопской свиты 8, остальных свит 0,2, среднее в комплексе 2. Более высокое содержание V в нефтематеринских породах косвенно указывает на меньшую подвижность V в процессе миграции нефти из этих пород. Р. Хмельницкий

68657. **К вопросу о возможности установления нефтепроизводящей геохимической фации по химическому составу пород. Юрганов Н. Н.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1956, вып. 99, 180—200

На примере отложений миоцена и плиоцена различных районов восточного побережья Сахалина сделана попытка использовать знание хим. состава пород для суждения о геохим. фации осадконакопления, а, следовательно, и косвенного решения вопроса о нефтематеринской свите (породе). В качестве геохим. показателей восстановительной геохим. фации принимались: а) высокие отношения Fe^{2+}/Fe^{3+}, высокие величины pH и низкие значения расчетной величины окислительно-восстановительного потенциала; б) содержание в породах аутигенного пирита, битумов, Ni, Mn^{2+}, H_2S; в) пониженное кол-во гуминовых к-т. С. Коган

68658. **Битуминологическая характеристика палеозойских отложений Куйбышевского Поволжья по данным люминесцентных исследований. Копрова Н. А.,** Сб. науч. тр. Куйбышевск. индустр. ин-т, 1956, вып. 6, кн. 2, 277—280

Вся осадочная толща пород Урало-Поволжья отличается повышенной битуминозностью, возрастающей по мере приближения к продуктивной залежи. Битумы могут быть сингенетичными (бавлинская свита, живетский ярус среднего девона, верхний девон, турнейский ярус, нижняя часть визейского и намюрский ярус нижнего карбона, нижняя часть среднего карбона и нижняя пермь), или вторичными (данково-лебедянские слои верхнего девона, турнейский ярус и серпуховский подъярус нижнего карбона, каширский горизонт среднего карбона и сакмароартинская толща нижней перми) по отношению к вмещающей породе. Качеств. состав их в девоне и карбоне различен. По совпадению положительных битуминологической и газокароттажной характеристик данково-лебедянские и турнейские отложения рекомендуются для промышленного опробования на нефтеносность. С. Коган

68659. **К вопросу распределения органического вещества в четвертичных отложениях Бакинского архипелага. Пашалы Н. В.,** АзәрбССР әлмләр Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1957, № 1, 53—68 (рез. азерб.)

Изучено 160 образцов из глубоких и крелиусных скважин, пробуренных в море, в различных участках бакинского архипелага. Содержание C (орг.) и N (в %) и величины отношения C : N лежат в пределах: хвалынский ярус 1,11—2,04; 0,06—0,12; 13,0—23,5; хозарский ярус 0,48—2,14; 0,05—0,15; 4,2—26,8; гюрганская свита 0,29—2,08; 0,04—0,15; 8,9—24,2; бакинский ярус 0,78—1,87; 0,05—0,12; 13,0—28,2. Органич. материал по внешним признакам делится на 3 разности: коричневую с мелкими остатками растений, черную с диатомеями неправильной формы и третью — с хорошо образованными диатомеями. В верхних трех горизонтах преобладающая роль принадлежит 1-й разности. Органич. в-во распределяется в обратной зависимости от среднего диаметра зерен, содержание его уменьшается вниз по разрезу. В породах одного и того же гранулометрич. класса *Eh* изменяется обратно изменениям содержания органич. в-ва. Р. Хмельницкий

68660. **Рациональный комплекс нефтепоисковых геохимических методов в районах Волго-Уральской провинции. Лобов В. А.,** Сб. Науч. тр. Куйбышевск. индустр. ин-т, 1956, вып. 6, кн. 2, 273—276

Для оценки перспектив нефтеносности районов Волго-Уральской провинции вполне оправдало себя комплексирование ряда геохим. методов: газовой съемки, люминесцентного, определения окислительно-восстановительного потенциала, термобитумного и гидрогеохим., взаимно подтверждающих и уточняющих друг

друга. Миним. глубина отбора проб грунтов, по мнению автора, не должна превышать 2—3 *м*. С. Коган

68661. **Геохимические фации и нефтепроизводящие породы девона Урало-Волжской области. Теодорович Г. И.,** В сб.: Нефтегазоносность Урало-Волжск. обл. М., АН СССР, 1956, 212—222

На основании литературных данных и более ранних работ автора приведены основные черты нефтепроизводящих геохим. фаций. Р. Хмельницкий

68662. **Основные вопросы по изучению органического вещества в природных водах. Дацко В. Г.,** Гидрохим. материалы, 1957, **26**, 7—18

Обзор. Попутно подсчитан ориентировочный баланс органич. в-ва в Азовском море. Основная приходная часть баланса — продукция фитопланктона, составляющая ~95—96% общего прихода органич. в-ва за год. Подавляющее кол-во образующегося органич. в-ва в море подвергается минерализации, причем значительная его часть проходит при этом ряд пищевых цепей. Среднее ежегодное изъятие органич. в-ва с вылавливаемой рыбой составляет 0,18% валовой продукции фитопланктона за год. Библ. 44 назв.

Р. Хмельницкий

68663. **Режим веществ и седиментация в олиготрофном озере Эгеризее и в эвтрофных озерах Пфеффикерзее и Грейфензее. Томас** (Stoffhaushalt und Sedimentation im oligotrophen Aegerisee und im eutrophen Pfäffiker- und Greifensee. **Thomas E. A.**), Publs Union internat. sci. biol., 1955, **B**, № 19, 357—465 (нем.; рез. англ.) Trans. Mem. Ist. Ital. Idrobiol., 1955, suppl. 8, 357—465

В течение 1951 г. ежемесячно производились хим. исследования воды и отложений в трех поименованных озерах, а также исследования воды притоков и стока этих озер. Различие между олиготрофным (I) и двумя эвтрофными (II) озерами проявляется в том, что за год кол-во соединений N и P вносимых притоками (соответственно в *мг/м²*): N 2,4, 14,7, 31,1; PO_4 0,5, 4,2, 4,8; выносимых стоком 1,0, 1,2, 5,6 N и 0,2, 1,0, 1,8 PO_4^{3-}; остающихся в озере 1,4; 13,5; 25,4 N и 0,3; 3,2; 3,0 PO_4^{3-}; потребляемых за летний период в эпилимнионе в *мг* 1,9, 4,4, 11,1 N и 0,03, 1,7, 3,5, PO_4^{3-}; и гиполимнионе 0,2, 0,5, 2,9 N и 0,1, 1,1, 3,1 PO_4^{3-}; осаждающихся в отложения 3,5, 10,2, 9,0 N и 2,6, 6,4, 5,7 *мг* PO_4^{3-}; и возвращающихся отложений в воду 1,6, 6,5, 6,3 N и 0,3, 2,8, 2,0 PO_4^{3-} значительно ниже. Также и поглощение O_2 в гиполимнионе за летнюю стагнацию I гораздо меньше (19% от наличного кол-ва O_2), чем в II (93—94%). Опыты с поглощением O_2 илами этих озер показали подобную же закономерность.

В. Коншин

68664. **Исследование химического состава и антибактериальных свойств паровых дистиллатов и водных экстрактов Хаапсалуской лечебной грязи. Дербенцева Н. А., Фрадкин В. А.,** Eesti NSV Teaduste Akad. toimetised, Изв. АН ЭстССР, 1956, № 2, 176—184 (рез. эст., франц.)

В паровых дистиллатах Хаапсалуской лечебной грязи общая кислотность составляет (в *мг/л*): 8,00, 0,01 н. NaOH, окисляемость 10,30 O_2, H_2S 2,34, N 31,24, йодное число 8,80. В водн. экстрактах этой грязи общая кислотность 4,00 *мг/л* 0,01 н. NaOH, окисляемость 24,82 O_2, H_2S 2,80, азот 78,10, йодное число 3,39. Подсушивание грязи не оказывает существенного влияния на хим. состав полученных препаратов. Установлено присутствие муравьиной, масляной и уксусной к-т, а также небольшого кол-ва нелетучих органич. к-т. Некоторые препараты стимулировали размножение дрожжевых грибков. Водн. экстракты и, в меньшей степени, паровые дистиллаты грязи обладают антибактериальным действием. Л. Листова

68665. **Химический состав дождя из Роскхилл в графстве Голвэй. Горем** (The chemical composition of rain from Rosscahill in county Galway. **Gorham Eville**), Irish Naturalists. J., 1957, **12**, № 5, 122—126 (англ.)

Приведены результаты анализа 10 образцов дождевой воды, собранной в различные месяцы 1955—1956 гг. Величина pH в пределах 5,9—7,6. Содержание катионов и анионов (10^{-4}%): Na^+ 0,8—4,3, K^+ 0,05—2,8, Ca^{2+} 0,5—4,2, Mg^{2+} 0,05—1,0, HCO_3^- 1,0—16,7, Cl^- 1,5—7,5, SO_4^{2-} 0,8—8,0, NO_3^- (N) до 0,08. Приведены сравнительные данные по содержанию катионов и анионов из озер и моря для иллюстрации влияния их на состав дождя. Р. Хмельницкий

68666. **Геохимическое изучение бора. 11. Источники поступления бора в дождевые осадки. Муто** (ホウ素の地球化學的研究. 第11報. 降水中のホウ素の供給源について. 武藤覺), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 12, 1770—1773 (японск.)

Моделированием проверена справедливость гипотезы Сугахара об увеличении конц-ии Ca и SO_4 по отношению к Cl в дождевых осадках по мере удаления от морского побережья; это объясняется тем, что дождевая вода избирательно растворяет в себе отдельные компоненты взвешенной в воздухе пыли солей морской воды. В первую очередь растворяются неустойчивые компоненты (Na, Cl), а затем устойчивые (Ca, SO_4) (J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. 1948, **18**, 485). В результате опытов установлен следующий порядок избирательности $Cl > B > Mg > SO_4 > Ca$. При продолжительном дожде в его начале улавливаются и растворяются Na, Mg, Cl, а в конце Ca и SO_4, т. е. в основном подтверждается гипотеза Сугахара. Однако растворимость B оказалась выше ожидаемой, поэтому было предположено попадание в атмосферу соединений B также из растений, что подтверждено моделированием (использованы листья деревьев). Установлено, что содержание B в осадках над низменными районами, имеющими растительный покров (2,7—12,6 γ/*л*) выше, чем над высокогорными малолесистыми районами (0,5—2,5 γ/*л*). В результате определения B в пробах дождевой воды, взятых в разные периоды выпадания дождя, не обнаружено какой-либо закономерности в его содержании. Часть 10 см. РЖХим, 1956, 61293. Л. Левин

68667. **Содержание Be^7 в снеге. Нильссон, Сигбан, Берггрен, Ингельман** (Be^7 content in snow. **Nilsson Ragnar, Siegbahn Kai, Berggren Adolf, Ingelman Björn**), Arkiv fys., 1957, **11**, № 5, 445—451 (англ.)

Определена конц-ия радиоактивного Be^7 в 3 образцах (75 *кг*) свежевыпавшего при различных метеорологич. условиях снега из Упсала, Швеция (февраль — март 1956 г.). Be извлекался из воды с помощью ионного обмена. Активность измерялась сцинцилляционным спектрометром. Конц-ия Be^7 в образцах (10^3 атомов на 1 *см³* воды): 3,05 ± 0,15, 3,75 ± 0,14, 6,15 ± 0,18.

А. Чемоданов

68668 К. **Формирование химического состава высокогорных рек Центрального Кавказа. Пхалагова Д. М.** Орджоникидзе, Сев.-Осетинск. кн. изд-во, 1957, 115 стр., илл., 2 р. 70 к.

68669 Д. **Основные типы нефтей месторождений Прибалханского района (Западная Туркмения) и геохимические особенности их распространения. Старобинец И. С.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Всес. н.-и. геол.-развед. нефт. ин-т, Туркм. фил. Всес. нефтегаз. н.-и. ин-та, 1956

68670 Д. Кондуктометрическое определение концентраций солей в почвенных водных вытяжках. Корольков А. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, М., 1957

См. также: Физ. и хим. методы анализа минералов 68253, 69122, 69134, 69184. Радиоактивность 68322, 68323, 68326. Состав и св-ва руд 69104, 69126, 69127, 69152, 69154, 69183; вод 69163, 69181, 69579, 69580, 69584. Распределение элементов в природных объектах 69133, 69138, 69139, 69155, 69165. Микроэлементы и минералы в живых организмах 69132, 69174

68671 Д. Литология и физико-механическая характеристика современных донных осадков северной части Бакинского архипелага. Алиев Ф. С. Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Азерб. ун-т, Баку, 1957

68672 Д. Минеральные воды Нальчика (Кабардинская АССР). Смирнова А. В. Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., МГУ, М, 1957

68673 П. Метод геохимических поисков. Коггешалл, Хансон (Method of geochemical prospecting. Coggeshall Norman D., Hanson William E.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2767320, 16.10.56

Патентуется метод поисков скрытых месторождений углеводородов с помощью анализа подпочвенных вод на присутствие растворенных углеводородных компонентов, в частности ароматич. углеводородов и особенно бензола. Наличие в воде углеводородов является индикатором нефтесодержащих слоев. После экстрагирования ароматич. соединений изооктаном с последующим хроматографич. концентрированием проводят анализ на УФ-спектрометре в области 220—280 *мμ*.

Р. Хмельницкий

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

68674. Новые данные о свободных органических радикалах. Тейлаккер, Шульц, Баумгарте, Дрёслер, Роде, Татер, Уфман (Neue Ergebnisse über freie Kohlenstoff-Radikale. Theilacker Walter, Schulz Helga, Baumgarte U., Drössler H.-G., Rohde W., Thater F., Uffmann H.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 10, 322—333 (нем.)

Обзор. Обсуждается применимость данных по магнитной восприимчивости для суждения о кол-ве свободных радикалов. Рассмотрены устойчивость свободных радикалов и ее связь со стерич. эффектами на примере три-бифенилил-метильных, три-(*о-трет*-бутилфенил)-метильных, 3-арилфлуоренильных, ди-(тетраметилфенил)-метильных радикалов и ряда бирадикалов типа углеводорода Чичибабина: 2,2′-дифтор-4,4′-*бис*-(дифенилметилил)-бифенила, 2,5,2′,5′-тетраметил-4,4′-*бис*-(ди-*о*-толилметилил)-бифенила, 3,3′-диметил-4,4′-*бис*-(ди-*о*-толилметилил)-бифенила, 3,3′-диметил-4,4′-*бис*-(фенил-*о*-толилметилил)-бифенила, 4,4′-*бис*-(9-флуоренилил)-бифенила. Библ. 53 назв.

М. Вольпин

68675. Стабильный кислородный радикал. Джоши (A stable oxygen radical. Joshi B. S.), Chemistry and Industry, 1957, № 17, 525 (англ.)

Окислением 4,4′-диокси-3,5,3′,5′-тетра-*трет*-бутилдифенилметана (т. пл. 154°) щел. р-ром $K_4Fe(CN)_6$ получен устойчивый радикал (I) — темно-синий осадок, т. пл. 157,5° (из сп.); по данным электронного магнитного резонанса g 2,006 ± 0,0005; приведены ИК- и УФ-спектры I.

М. Вольпин

68676. Структура дибензоата йодида серебра. Битти, Брайс-Смит (Structure of silver iodide dibenzoate. Beattie I. R., Bryce-Smith D.), Nature, 1957, **179**, № 4559, 577—578 (англ.)

Для $(C_6H_5COO)_2AgJ$ (I) предложена структурная ф-ла (Ia), объясняющая его хим. свойства. I является электрофильным йодирующим и оксибензоилирующим агентом и образуется легко при действии J_2 на C_6H_5COOAg, имеющий, вероятно, структуру димера (II). Перекристаллизацией из диметилформамида (III) получен I, свободный от примеси AgJ. При действии NaJ на р-р I в III образуется AgJ, однако при добавлении $AgNO_3$ осадок не выпадает, что указывает на присутствие Ag^+ и отсутствие J^- в согласии со структурой Ia.

А. Савицкий

68677. О строении и реакционной способности пиазселенола. Эфрос Л. С., Тодрес-Селектор З. В., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 983—989

Исследованы свойства и строение пиазселенола (Ia), аналога пиазтиола (II) (РЖХим, 1954, 27044; 1955, 37338). Ia образуется из водн. р-ров SeO_2 и *о*-фенилендиамина (III) (Hinsberg O., Ber., 1889, **22**, 2895) через промежуточный *о*-хинондиимин (IV), который далее окисляется SeO_2 до Ia. При конденсации IV и SeO_2 в среде конц. HCl происходит присоединение элементов HCl по сопряженной системе связей IV с образованием (Iб), что подтверждает предложенный механизм. Ia с конц. HCl дает только хлоргидрат Ia, т. пл. 159—160°. Легкость синтеза Ia по сравнению с II объясняется бо́льшей окислительной активностью SeO_2. Ia вступает в р-ции замещения аналогично II: при нитровании Ia

Ia R=R′=H; б R=Cl, R′=H; в R=H, R′=NO_2; г R=H, R′=NH_2; д R=NO_2, R′=H; е R=NH_2, R′=H

получен (Iв), который восстановлен в (Iг). 4- и 5-нитро- и аминопиазселенолы синтезированы из SeO_2 и соответствующих замещ. III. Iг и (Iе) интенсивно окрашенные, весьма слабые основания (*K* основности Iг и Ie $10^{-10,8}$ соответствующих производных II $10^{-11,3}$), что свидетельствует о хиноидном строении I и его производных. Сравнение восстановительных потенциалов (Ia —1,1 *в*; II —1,7 *в*), спектров поглощения Ia и II (сдвиг максимума поглощения Ia в сторону более длинных волн) и дипольных моментов показывает, что у Ia хиноидность выражена сильнее, чем в II. Однако Ia, как и II, неспособен к р-циям присоединения, что объясняется дезактивирующим влиянием электрофильных селено- и тиодиазольных колец на систему связей в конденсированном бензольном кольце. К 3 *г* III в 50 *мл*

конц. HCl прибавляют 3,08 *г* SeO_2 в 20 *мл* конц. HCl. При охлаждении выпадает **Iб**, после перегонки с водяным паром выход **Iб** 1,2 *г*, т. пл. 117,5—118° (возгонка, из водн. сп.). Строение **Iб** подтверждено встречным синтезом из водн. р-ра 1,65 *г* дихлоргидрата 4-хлорзамещ. **III** и водн. р-ра 1,28 *г* SeO_2, выход 1,6 *г*. Нитрованием **Iа** (1,2 *г* **I** в 10 *мл* конц. H_2SO_4, 1,8 *мл* конц. HNO_3 и 2,7 *г* конц. H_2SO_4) получен **Iв**, выход 98,5%, т. пл. 216,5—217,5° (возгонка; из сп. с углем). **Iв** синтезирован также из р-ра 2,17 *г* 3-нитрозамещ. **III** в 40 *мл* воды и водн. р-ра 1,48 *г* SeO_2. Аналогично из 2,23 *г* 4-нитрозамещ. **III** получено 3,12 *г* **Iд**, выход 98%, т. пл. 220—220,5° (возгонка). Кипячением 3,8 *г* **Iв** с 12 *г* чугунных стружек, 100 *мл* воды, 2 *мл* 98%-ной CH_3COOH (30 мин.) получен **Iг**, выход 52%, т. пл. 159—159,8° (из воды с углем). **Iг** получен также при сливании водн. р-ров 14 *г* дихлоргидрата 1,2,3-триаминобензола и 13,9 *г* Na_2SeO_3, выход ~ 100%. Аналогично синтезирован **Iе**, выход ~100%, т. пл. 149—150° (из воды с углем). Восстановление **Iб** в условиях, предложенных для **Iв**, приводит к осмолению.

В. Райгородская

68678. О взаимодействии хлористого бензилпиридиния с циклопентадиениллитием. Курсанов Д. Н., Баранецкая Н. К., Сеткина В. Н., Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 1, 116—119

При взаимодействии хлористого бензилпиридиния (I) с циклопентадиениллитием (II) получен циклопентадиенилид бензилпиридиния (III). **III** имеет строение **IIIа** и **IIIб** и является первым представителем азо-

IIIа; IIIб; R=$CH_2C_6H_5$

тистых циклопентадиенилидов (ср. РЖХим, 1957, 30444, 30445), у которого отсутствует непосредственная связь между N+ и ароматич. циклопентадиенильным анионом. К эфир. суспензии размельченного в сухой камере **I** прибавлена эфир. суспензия **II**, через 20 час. перемешивания смесь обработали водой. Выпал **III**, перекристаллизованный из бензола, выход 24,5%, золотисто-желтые кристаллы, хорошо растворимые в ацетоне, нитробензоле, хлороформе, пиридине, хуже в диоксане, спирте, бензоле, нерастворимые в воде, эфире, петр. эфире. Выше 180° **III** разлагается, не плавясь; $\mu = 9{,}7$ *D*. Исчерпывающее каталитич. гидрирование **III** над Pt-чернью в спирте и лед. CH_3COOH и определение йодного числа показало наличие в **III** 5 двойных связей. Продукт гидрирования (**IV**) был превращен в хлорплатинат и йодметилат (т. разл. 166—170°). **IV** не ацетилируется, что доказывает, что **IV** является третичным амином.

З. Парпес

68679. Определение абсолютной конфигурации некоторых третичных аминов и четвертичных аммониевых солей. Фодор (Die Bestimmung der absoluten Konfiguration einiger tertiärer Amine und quaternärer Ammoniumsalze. Fodor G.), Acta phys. et chem. Szeged, 1956, **2**, № 1—4, 62—73 (нем.)

Обзор работ по определению конфигурации при атоме азота третичных аминов и четвертичных аммониевых солей в ряду тропановых и гранатановых алкалоидов и производных пирролизидина и хинолизина. Рассматриваются причины оптич. стабильности указанных соединений на основе понятий о неклассич. пространственном напряжении. Библ. 37 назв.

И. Цветкова

68680. Общий метод установления абсолютной конфигурации оптически активных бифенилов с помощью асимметрического синтеза. Мислов, Ньюман (A general method for establishing the absolute configuration of optically active biphenyls by asymmetric synthesis. Mislow Kurt, Newman Paul), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1769 (англ.)

Восстановлением диметилового эфира RS-6,6′-динитродифеновой-2,2′ к-ты ($LiAlH_4$-$AlCl_3$) получен RS-6,6′-динитро-2,2′-*бис*-(оксиметил)-бифенил (RS-I), т. пл. 142—144° (об обозначениях конфигураций R- и S-, см. РЖХим, 1956, 71531). RS-I превращен (конц. HBr) в RS-6,6′-динитро-2,2′-*бис*-(бромметил)-бифенил (RS-II), т. пл. 183—185°. Из RS-II действием KCN получен циклич. иминонитрил (III), т. пл. 304° (разл.). **III** гидролизован в кислой среде до RS-4′,1″-динитро-1,2,3,4-дибензоциклогептадиен-1,3-она-6 (RS-IV), т. пл. 234—236°. RS-IV восстановлен действием *изо*-C_3H_7OH/Al (*изо*-$C_3H_7O)_3$ до RS-4′,1″-динитро-1,2,3,4-дибензоциклогептадиен-1,3-ола-6 (RS-V), т. пл. 199—200°. При действии на 951 *мг* RS-IV метил-*трет*-бутилкарбинола (**VI**) (14 *г*, $[\alpha]^{20}D$ +7,73°, S-конфигурация) в присутствии 717 *мг* Al(*трет*-$C_4H_9O)_3$ в 52,4 *г* диоксана (63°, 7 час.) получен **IV**, выход 139 *мг*, $[\alpha]D$ +136° (этилацетат, как и в остальных случаях), и **V**, выход 655 *мг*, $[\alpha]D$ —109°. Восстановлением (+)-**IV** действием *изо*-C_3H_7OH/(*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ получен **V**, $[\alpha]D$ +498°. Длительное (25 час.) восстановление RS-IV с помощью Al-алкоголята **VI** привело к RS-V. Рассмотрев мол. модель S-IV и учитывая стереохимию переходного состояния р-ции Мейервейна-Понндорфа — Верли (Doering W. von E., Young R. W., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 631) и конфигурацию **VI**, авторы заключили, что R-IV должен восстанавливаться быстрее, чем S-IV. Соответственно (+)-**IV** приписана S-конфигурация, а (—)-**V** — R-конфигурация. Авторы полагают, что новый метод установления конфигурации пространственно затрудненных бифенилов путем установления соотношений с соединениями с асимметрич. атомом имеет общее значение.

Н. Волькенау

68681. Стереохимические исследования. II. Синтез и определение конфигурации некоторых замещенных α-фенилэтиламинов. Терентьев А. П., Потапов В. М., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 1092—1100

Описывается синтез и расщепление на оптич. антиподы α-(*п*-ксилил)-этиламина (I), α-(*м*-ксилил)-этиламина (II) и α-(*п*-нитрофенил)-этиламина (III). Методом сравнения вращения аминов и их бензоильных производных в разных р-рителях с вращением α-фенилэтиламина (**IV**) и его бензоильного производного, а также прямым нитрованием (—)-**IV** с образованием (—)-**III** показано, что относительная конфигурация (+)-форм аминов **I**, **II** и **III** выражается проекционной ф-лой *A*. Изложены основы предложенной авторами «ϱ—σ-системы» для обозначения конфигурации. К 182 *г* безводн. $AlCl_3$, 360 *мл* CCl_4 при 10—15° прибав-

$$\begin{array}{c} Ar \\ | \\ H - C - NH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad A$$

ляют 96 *мл* CH_3COCl, затем 145 *мл* *п*-ксилола, через 2 часа смесь обрабатывают обычным путем, получают 87% метил-*п*-ксилилкетона, т. кип. 225—226,5°. Аналогично из 1,17 моля $AlCl_3$, 450 *мл* CCl_4, 82 *мл* CH_3COCl и 123 *мл* *м*-ксилола получено 87% метил-*м*-ксилилкетона, т. кип. 228—230°. Из кетонов восстановительным аминированием по Лейкарту (Синтезы органич. препаратов, М., Изд-во ин. лит., 1949, сб. 2, 523) получены **I**, выход 49%, т. кип. 223—225°, $n^{17}D$ 1,5273 (в оригинале ошибочно $n^{17}D$ 1,4273), d_4^{17} 0,9439; бензоильное производное (БП) (по Шоттену-Бауману), т. пл. 143°; **II**, выход 47,8%, т. кип 224—227°, $n^{18}D$ 1,5272, d_4^{18} 0,9487. Смесь 41 *г* *п*-нитроацетофенона, 30 *г* мочевины, 100 *мл* 85% HCOOH нагревают 1 час с обратным холодильником, затем 2 часа в открытом сосуде и еще 2 часа с обратным холодильником; после кипячения с конц. HCl (2 часа, 100 *мл*) и углем, упаривания, подщелачи-

вания конц. NH_4OH, перегонки получено 47,5% неочищ. **III**, т. кип. 156—160°/7 *мм*; БП, т. пл. 151,5 (из бзл.); оксалат, т. пл. 206° (из воды). 32 *г* Ва-соли ментилсерной к-ты $(C_{10}H_{19}OSO_3)_2Ba \cdot H_2O$ (**V**) растворяют в 700 *мл* горячей воды, добавляют эквивалентное кол-во 2 н. H_2SO_4 и после отделения $BaSO_4$ — 15,6 *г* **I**; осадок после 7 перекристаллизаций из горячей воды дал 12,3 *г* соли (+)-**I** · **V**, т. пл. 152—153°, [α]*D* —40,8° (CH_3OH, *p* 3,7), а из нее разложением 4,2 *г* $Ba(OH)_2$ выделено 4,9 *г* (+)-**I**, [α]*D* +43,8° (без р-рителя); БП, т. пл. 110—111° (из CH_3OH), [α]*D* +74,7° (бзл.). Аналогично из 23,52 *г* **V** и 10,7 *г* **II** получено 4,94 *г* соли (+)-**II** · **V**, т. пл. 168°, $[\alpha]^{24}D$ —44,3° (CH_3OH, *p* 3,4), и из нее 1,8 *г* (+)-**II**, [α]*D* +36,1° (без р-рителя); БП, т. пл. 131—133°, [α]*D* +37,7° (бзл.). Из 63,2 *г* **III** и 57 *г* (+)-винной к-ты (**VI**) (две перекристаллизации из воды) получено 28,5 *г* соли (+)-**III** · **VI**, т. пл. 173—175°, $[\alpha]^{20}D$ +12,3° (вода; *p* 2,9), а из нее 17,2 *г* (+)-**III**, т. кип. 157—159°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5688, d_4^{20} 1,1764, [α]*D* +13,0° (без р-рителя); БП, т. пл. 156—157° (из бзл.), [α]*D* +19,5° (бзл.), [α]*D* —17,9° (CH_3OH). При нитровании (—)-**IV** (Baker, Ingold, J. Chem. Soc., 1927, 262) получена смесь (—)-**III** с метаизомером; разделением через оксалаты выделен чистый (—)-**III**. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 26784. В. Потапов

68682. Установление конфигурации через окисные циклы с определенным пространственным строением. II. Определение конфигурации 1-окси-1-фенил-2-бромпропана; стереохимический анализ синтеза диастереомеров 1,2-диокси-1-фенилпропана. Фишер (Konfigurative Zuordnung über sterisch definierte Epoxydringe, II. Konfigurationsbestimmung des 1-Hydroxy-1-phenyl-2-brom-propans; stereochemische Analyse einer Synthese der Diastereomeren des 1,2-Dihydroxy-1-phenyl-propans. Fischer Friedrich), Chem. Ber., 1957, 90, № 3, 357—362 (нем.)

Эритро-1-фенил-1,2-дибромпропан (**I**) при кипячении с водн. ацетоном замещает Br на OH при $C_{(1)}$ с сохранением конфигурации; образующийся *эритро*-бромгидрин $C_6H_5CHOHCHBrCH_3$ (*эритро*-**II**) при дальнейшем кипячении с водн. K_2CO_3 замещает второй атом Br также с сохранением конфигурации, образуя *эритро*-диол $C_6H_5CHOHCHOHCH_3$ (*эритро*-**III**). При кипячении же с CH_3COOK в CH_3COOH **I** образует *трео*-**III**. Показано, что замещение при $C_{(1)}$ идет с сохранением конфигурации, а при $C_{(2)}$ — с обращением. Конфигурация **II** и **III**, а также связанных с ними 1-фенил-1-ацетокси-2-бромпропанов (**IV**) и 1-фенил-1,2-диацетоксипропанов (**V**) доказывается превращением *эритро*-**II** и *эритро*-**IV** в *транс*-окись 1-фенил-2-метилэтилена (*транс*-**VI**), а *трео*-**II** и *трео*-**IV** — в *цис*-**VI**. Дополнительным подтверждением служит превращение *транс*-пропенилбензола (**VII**) при действии $KMnO_4$ (*цис*-гидроксилирование) в *трео*-**III**. 15 *г* **I** кипятят с 3 *г* $CaCO_3$, 50 *мл* воды и 10 *мл* ацетона, получают 80% *эритро*-**II**, т. кип. 88—89°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5640. *Эритро*-**II** получают с выходом 30% также при обработке 0,185 моля **VII**-р-ром, полученным действием 34 *г* HgO на смесь 0,26 моля Br_2, 0,26 моля CH_3CONH_2 и 120 *мл* воды. *Трео*-**II** получен восстановлением α-бромпропиофенона по Пондорфу-Мейервейну (Stevens P. G. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1424), выход 60%, т. кип. 91—92°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5561. 2,78 *г* **I** кипятят 1 час с 10 *мл* лед. CH_3COOH и 1,67 *г* CH_3COOAg, получают 80% *эритро*-**IV**, т. кип. 96—97°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5318. *Эритро*-**IV** получен также из *эритро*-**II** действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, аналогично из *трео*-**II** образуется *трео*-**IV**, т. кип. 98—99°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5240. Из 2 *г* *эритро*-**II** при перемешивании 24 часа с 50 *мл* 20%-ной KOH получают 70% *транс*-**VI**, т. кип. 88°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5187, *транс*-**VI** образуется также из *эритро*-**II** при кипячении с водн. р-ром K_2CO_3 или из *эритро*-**IV** и спирт. р-ра KOH. Из *трео*-**II** или *трео*-**IV** образуется аналогичными способами *цис*-**VI**, т. кип. 83—84°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5192, выход 80%. При длительном кипячении с водн. р-ром K_2CO_3 *транс*-**VI** размыкается в *эритро*-**III**, *цис*-**VI** не изменяется. 1,5 *г* *трео*-**IV** кипятят 4 часа с 1 *г* CH_3COOAg и 5 *мл* лед. CH_3COOH, получают 85% *эритро*-**V**, т. кип. 109°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4849, аналогично из *эритро*-**IV** получают *трео*-**V**, т. кип. 112—113°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4871, последнее в-во с выходом 70% получают также 10-часовым кипячением 2,5 *г* *эритро*-**I** с 3 *г* CH_3COOK и 75 *мл*. лед-CH_3COOH. К смеси 0,33 моля **VII** в 300 *мл* спирта, 10 *г* Na_2CO_3 20 *мл* воды при — 8 — 4° приливают 0,33 моля $KMnO_4$ в 2,6 *л* воды, получают 18 % *трео*-**III**. Ацетилирование *эритро*-**III** (3 *г* диола, 7 *мл* пиридина, 8 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 48 час., ~20°) дает 70% *эритро*-**V**, аналогично *трео*-**III** дает *трео*-**V**. *Эритро*-**V** и *трео*-**V** при стоянии с водно-спирт. KOH превращаются в *эритро*-**III** и *трео*-**III**. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 26618. В. Потапов

68683. Квазирацемические соединения между энантиоморфами в гомологическом ряду 3-метилзамещенных карбоновых кислот с длинной цепью. Хальгрен (Quasi-racemic compounds between enanthiomorphs in the homologous series of 3-methyl-substituted long chain acids. Hallgren Bo), Arkiv kemi, 1957, 10, № 4, 353—361 (англ.)

Исследована возможность образования квазирацемич. соединений (КРС) между карбоновыми к-тами противоположного знака вращения, отличающимися друг от друга на $(CH_2)_n$. Найдено, что 3-метилтетракозановая к-та (**I**) образует рацемат с т. пл. 68,6°. (—)-L-**I** и (+)-D-3-метилтрикозановая к-та [(+)-D-**II**] образуют КРС, т. пл. 68,6°; (—)-L-3-метилдокозановая к-та [(—)-L-**III**], т. пл. 59,1 — 59,3°, и (+)-D-**I** — образуют КРС, т. пл. 71,4°; (+)-D-3-метилоктадекановая к-та [(+)-D-**IV**] и (—)-L-**I** — образуют КРС, т. пл. 66°; (+)-D-3-метилдодекановая к-та [(+)-D-**V**], т. пл. 1,5 — 2,1°, и (—)-L-**III** — образуют КРС, т. пл. 51,2°. Образование КРС установлено с помощью диаграмм т-р плавления двойных систем (приведены кривые для всех четырех случаев) и с помощью рентгеновского исследования в случае (+)-D-**V** и (—)-L-**III** (приведены кривые). Диаграммы т-р плавления систем (+)-D-**II** — (+)-D-**I**, (—)-L-**III** — (—)-L-**I** и (+)-D-**IV** — (+)-D-**I** имеют эвтектич. точки; диаграмма для (—)-L-**V** (т. пл. 1,7—2,3°) — (—)-L-**III** не имеет эвтектич. точки. По методу Кофлера (РЖХим, 1954, 49737) исследованы системы: (—)-L-**III** — (+)-D-**I** и (—)-L-3-метилэйкозановая к-та — (+)-D-3-метилгептакозановая к-та. В обоих случаях отмечено образование КРС. Таким образом установлено, что даже при разнице в длине цепи в $(CH_2)_{10}$ возможно образование КРС между к-тами разного знака вращения. Это явление поставлено в связи с неполной специфичностью некоторых иммунологич. р-ций. Н. Волькенау

68684. Соотношение между конформациями циклогексановых производных и их физическими свойствами. Келли (A relationship between the conformations of cyclohexane derivatives and their physical properties. Kelly R. B.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 2, 149—155 (англ.)

Критически рассмотрены и сопоставлены приведенные в литературе данные о конформациях и физ. свойствах (уд. вес, показатель преломления) стереоизомерных замещ. циклогексанов, некоторых бициклич. соединений, пергидроантраценов и пиранозидов. Сделан вывод, что, за редкими исключениями, эти данные подтверждают правило Аллингера (РЖХим, 1955, 23571; 1957, 50415), согласно которому для изомерных производных циклогексана и тетрагидропирана, одинаково замещ. у соответствующих С-атомов, показатель преломления и уд. вес. возрастают с уве-

личением числа аксиальных заместителей. Библ. 29 назв. Н. Волькенау

68685. Стереохимия 1-метил-2-карбокси-1,2,3,4-тетрагидронафталинов и 5-метилбензобицикло-[0,1,4]-гептен-3-онов-2. Жюлиа, Бонне (Stéréochimie des méthyl-1 carboxy-2 tétrahydro-1,2,3,4-naphtalènes et des méthyl-5 benzobicyclo-(0,1,4) heptèn-3 ones-2. Julia Silvestre, Bonnet Yannik), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 20, 2513—2515 (франц.)

Этерификацией смеси *цис-* и *транс*-1-метил-2-карбокси-4-кето-1,2,3,4-тетрагидронафталинов (РЖХим, 1955, 40115) получена смесь стереоизомерных 1-метил-2-карбэтокси-4-кето-1,2,3,4-тетрагидронафталинов (I, II), разделенная кристаллизацией на **I**, т. пл. 61°, и II, жидкость. II восстановлен (Rosenmund, Karg, Ber., 1942, 75, 1850) и гидролизован до 1-метил-2-карбокси-1,2,3,4-тетрагидронафталина (**IIIa**); амид, т. пл. 172°; анилид, т. пл. 160°. Показано, что **III** имеет *цис*-конфигурацию, так как идентичен в-ву, полученному каталитич. гидрированием 1-метил-2-карбокси-3,4-дигидронафталина (**IV**). Восстановлением KBH_4 этилового эфира α-ацетил-γ-фенилмасляной к-ты и последующим омылением получена α-(1-оксиэтил)-γ-фенилмасляная к-та (**V**), т. пл. 95°. **V** циклизована в стереоизомер **IIIa** (**IIIб**), т. пл. 83°; амид, т. пл. 169°; анилид, т. пл. 164°; *Транс*-конфигурация **IIIб** установлена следующим образом: из **IIIa** получен хлорангидрид, из него амид и далее нитрил по методу, описанному ранее (РЖХим, 1957, 37643), щел. гидролиз нитрила привел к **IIIб**. Наконец, превращением **I** в **IIIб** доказана *транс*-конфигурация I. II превращен (последовательное действие: этилортоформиата, $LiAlH_4$, гидролиз) в *цис*-1-метил-2-оксиэтил-4-кето-1,2,3,4- тетрагидронафталин (**VI**); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 208°; *n*-толуолсульфонат (**VIa**), т. пл. 83°. **VIa** циклизован (CH_3ONa) в *цис*-5-метил-[0,1,4]-бензобициклогептен-3-он-2 (*цис*-**VII**), т. кип. 143°/12 *мм*, $n^{19}D$ 1,5752; ДНФГ, т. пл. 230°. Показано, что *цис*-**VII** под действием *трет*-$C_5H_{11}ONa$ перегруппировывается в 4-метилбензоциклогептадиен-2,4-он-1 (**VIII**); семикарбазон (СК), т. пл. 185° (разл.); ДНФГ, т. пл. 202°. Строение **VIII** доказано каталитич. гидрированием в 4-метилбензоциклогептен-2-он-1 (**IX**) (ДНФГ, т. пл. 161°), восстановлением **IX** до 4-метилбензоциклогептен-2-ола-1 (**X**), т. пл. 109°, и получением **IX** и **X** встречным синтезом. Из метилового эфира γ-бромкротоновой к-ты и ацетофенона по Реформатскому с последующей дегидратацией и омылением получена 4-фенилпентадиен-1,3-карбоновая-1 к-та (**XI**), т. пл. 141°. Каталитич. гидрированием **XI** синтезирована 4-фенилпентанкарбоновая-1 к-та (**XII**); анилид, т. пл. 75°. Хлорангидрид **XII** циклизован ($AlCl_3$) в **IX**, т. кип. 101°/0,15 *мм*, $n^{21}D$ 1,5543; СК, т. пл. 190° (разл.); ДНФГ, т. пл. 161°, имеет вторую форму, т. пл. 171°, $\lambda_{макс}$ 371 *мμ* (4,41). Восстановление (KBH_4) полученного **IX** привело к **X**. Приведены $\lambda_{макс}$ в УФ-свете **IV**, ДНФГ **VI**, *цис*-**VII**, ДНФГ *цис*-**VII**, **VIII**, СК **VIII**, ДНФГ **VIII**, **IX**, СК **IX**, ДНФГ **IX** и **XI**. Н. Волькенау

68686. Изучение синтетических пиретроидов. Сообщение X. Дополнительное обсуждение вопроса о сохранении α,β-*транс*-конфигурации α,δ-диметилсорбинового эфира в процессе присоединения диазоацетата. Иноуэ, Оно (合成ピレスロイドに關する研究. 第X報. 再び aδ-Dimethylsorbic ester へ diazoacetate の附加反應中に於ける*trans*-configurationの保持について. 井上雄三, 大野稔), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1956, **21**, № 4, 105—106 (японск.; рез. англ.)

Для $(CH_3)_2C{=}C(CH_2COOH)CH{=}C(CH_3)COOH$ (I), близкой по структуре к α,δ-диметилсорбиновой к-те (II), доказана *транс*-конфигурация путем рассмотрения атомной модели и изучения УФ-спектра. Поскольку этиловый эфир **I** образуется присоединением диазоуксусного эфира (**III**) к $(CH_3)_2C{=}CHCH{=}C(CH_3)$-$COOC_2H_5$ (**IV**) в относительно жестких условиях, то *транс*-конфигурация **IV** сохраняется в процессе р-ции присоединения. Побочно получен с очень малым выходом $C_2H_5OOCCHC(CH_3)_2CHCH{=}C(CH_3)COOC_2H_5$ (**V**). В мягких условиях р-ции между **III** и **IV** главным продуктом является **V**, а этиловый эфир **I** образуется в качестве побочного продукта, что также подтверждает сохранение конфигурации **IV**. Эти данные еще раз подтверждают *транс*-конфигурацию **II** (см. РЖХим, 1957, 19081, 44420). Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 47790. Л. Яновская

68687. Стереохимия электрофильного и гомолитического замещения при олефиновом углероде. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е. (Stereochemistry of electrophilic and homolytic substitution at the olefinic carbon. Nesmnyanov A. N., Borisov A. E.), Tetrahedron, 1957, **1**, № 1/2, 158—168 (англ.)

Обзор исследований авторов. Библ. 17 назв.

68688. Стереохимия енолизации в кислой и в щелочной среде. Шарпантье, Чубар (Considérations sur la stéréochimie de l'énolisation en milieu acide et en milieu basique. Charpentier Micheline, m-me, Tchoubar Bianca, m-lle), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 12, 1655—1658 (франц.)

Для объяснения обнаруженного ранее аномально медленного течения р-ции бромирования и амидирования (1-циклогексилциклогексил)-метилкетона (**I**) в щел. среде (РЖХим, 1955, 54960) авторы выдвигают предположение о различных механизмах енолизации в кислой и в щел. среде. В кислой среде енолизация протекает по типу механизма ступенчатого псевдомономолекулярного элиминирования; при этом стадией, определяющей скорость, является переход структуры *А* в *Б*. В щел. среде енолизация идет по непрерывному механизму, наподобие бимолекулярной элиминации, и переходное состояние имеет структуру *В*. Исследование мол. моделей показало отсутствие пространственных затруднений в случае **I** в структуре *Б* и наличие таковых в структуре *В*. Последнее обстоятельство и объясняет крайне медленную енолизацию **I** при действии щел. реагентов. Г. Балуева

68689. Некоторые аспекты *цис-транс*-превращений. Хан (Quelques aspects de l'interconversion *cis-trans*. Khan N. A.), Oléagineux, 1957, **12**, № 1, 7—10 (франц.)

Изучено действие окислов азота на метиловые эфиры олеиновой (**I**), линолевой (**II**) и линоленовой (**III**) к-т. NO с **I—III** не реагирует; N_2O_3 и N_2O_5 дают с ними продукты нитрования с неизмененной конфигурацией; NO_2 превращает *цис*-изомеры **I—III** в *транс*-изомеры и одновременно образуются значительные кол-ва продуктов нитрования. Высказано предположение, что N_2O_3 и N_2O_5 реагируют с **I—III** по ионному или по свободнорадикальному механизмам, протекающим с незначительным тепловым эффектом, в то время как р-ции **I—III** с NO_2 резко экзотермичны. Авторы полагают, что последние протекают через стадию образования активных мол. комплексов (МК). МК NO_2 с **II** имеет полупериод существования (ПС), равный 4 час. и $\lambda_{макс}$ 249 *мμ*; МК NO_2 с **III** имеет ПС, равный 1 часу и $\lambda_{макс}$ 301 *мμ*. Из NO_2 и **III** образуется лабильный *транс*-изомер, который в высоком вакууме рас-

падается на *цис*-III и продукт нитрования. Изучены *цис-транс*-превращения I—III в присутствии NO_2 в процессе полимеризации. При этом выход *транс*-изомеров возрастает во времени до определенного максимума (у I он наступает через 14—20 час., у II через 7,5—9 час., у III через 2—3 часа), а затем постепенно уменьшается до нуля. Аналогичную изомеризацию I вызывает также KNO_2, давая промежуточный МК. В процессе самоокисления мол. кислородом происходит превращение *цис*- изомеров I—III в *транс*-формы через промежуточную стадию образования чрезвычайно неустойчивых МК перекисного характера.

В. Райгородская

68690. Механизм реакций отщепления типа E2. Стереоспецифичность реакций отщепления в системе 2-бензолсульфонил-3-йодбутана. Скелл, Мак-Намара (Mechanism of E2 elimination reactions. Stereospecificity of elimination reactions in the 2-benzenesulfonyl-3-iodobutane system. Skell Philip S., McNamara James H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 85—87 (англ.)

Показано, что р-ция отщепления HJ от твердой формы 2-бензолсульфонил-3-йодбутана (I) под влиянием пиридина приводит к *цис*-(IIa) или *транс*-(IIб)-форме 2-бензолсульфонилбутена-2 (конфигурация не установлена), тогда как жидкий изомер I (III) в тех же условиях дает смесь IIa и IIб. Стереоспецифичность этой р-ции показывает, что она представляет собой бимолекулярное отщепление и следовательно, водород в I и подобных ему соединениях, несмотря на наличие отрицательной $C_6H_5SO_2$-группы, недостаточно активирован для образования промежуточного карбаниона. Поэтому переходный комплекс в ранее отмеченных р-циях *цис*-отщепления от циклич. бензолсульфонильных производных (РЖХим, 1956, 43067) должен иметь *цис*-конфигурацию. Р-р 39,8 *г* $C_6H_5SO_2J$ и 28,8 *г* *цис*-бутена-2 в CCl_4 освещают 35 мин. при 0° лампой (200 *вт*), из смеси I и III (48,7 *г*) выделяют I, т. пл. 70—70,5°. Аналогичный продукт получают с *транс*-бутеном-2. Приведены данные об ИК-спектрах I, смеси I и III и смеси IIa и IIб.

Л. Бергельсон

68691. Обычные циклы. Часть I. *Цис*-элиминирование. Дев (Common rings. Part I. *cis*-Eliminations. Dev Sukh), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 11, 769—777 (англ.)

Обсуждая энергетически наиболее выгодные конформации трех обычных циклов («обычными» называются 5-, 6- и 7-членные циклы; см. Brown, Prelog, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 215), автор приходит к выводу, что 1,2-*цис*-элиминирование (E1) должно легче осуществляться для производных циклопентана и циклогептана и труднее — для циклогексановых производных. Причиной этого является то, что в 5- и 7-членных циклах в их наиболее выгодных конформациях два соседние С-атома и два *цис*-заместителя при них могут лежать в одной плоскости, т. е. занимать то же положение, что в переходном состоянии *цис*-элиминирования. Для циклогексановых производных в форме «кресла» это невозможно и переход молекулы в активное переходное состояние требует некоторой затраты энергии. Кроме того, из приведенных в литературе данных по гидрированию циклич. моноолефинов автор делает вывод, что склонность к сохранению двойной связи в цикле возрастает в ряду циклогексан (I) < циклопентан (II) < циклогептан (III). Это тоже говорит за вышеприведенный порядок изменения склонности к 1,2-*цис*-элиминированию (II ≈ III > I). Такой порядок подтвержден и некоторыми качеств. данными. Так показано, что при пиролизе ацетата циангидрина (АЦ) циклогептанона (IV), АЦ циклогексанона (V) и АЦ циклогептанона (VI) выходы непредельных циклич. нитрилов изменяются следующим образом: при 440±2° и 460±2° получено из IV 65,8—92% нитрила (Н) циклопентен-1-карбоновой к-ты (VII); из V—59—80% Н циклогексен-1-карбоновой к-ты (VIII); из VI — 82—93,6% Н циклогептен-1-карбоновой к-ты (IX). Найдено, что пиролиз метабората (М) циклопентанола начинается при 220° (идет при 185—190°); М циклогексанола при 235—240° (215°); М циклогептанола — при 220—225° (200°). Приведены УФ-спектры VII, VIII, IX; этилового эфира (ЭЭ) циклопентен-1-карбоновой к-ты (X); ЭЭ циклогексен-1-карбоновой к-ты (XI), ЭЭ циклогептен-1-карбоновой к-ты (XII); циклопентен-1-карбоновой к-ты (XIII); циклогексен-1-карбоновой к-ты (XIV); циклогептен-1-карбоновой к-ты (XV). Отмечен батохромный сдвиг (~ 4 ± 4 *мμ*) в спектрах производных II и III по сравнению с производными I. К 1,5 моля охлажд. циклопентанона прибавляют 1,8 моля жидкого HCN, 0,2 *г* KCN и 0,2 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ (—10°, 0,5 часа; ~ 0°, 24 часа), нейтрализуют 1 *мл* 85%-ной H_3PO_4, разбавляют эфиром и прибавляют (—5°) 240 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* CH_3COCl (0°, 48 час.; 25—30°, 4,5 дня). После фракционирования получают IV, выход 94—97%, т. кип. 120°/15 *мм*, 137°/30 *мм*, $n^{30}D$ 1,4460, d_4^{30} 1,053. Обработав реакционную смесь до ацетилирования, получают циангидрин циклопентанона, выход 92—94%, т. кип. 130°/26 *мм*, $n^{21}D$ 1,4540, d_4^{21} 1,022. V получают вышеописанным методом из циклогексанона, выход 91—94%, т. кип. 148—149°/35 *мм*, т. пл. 48—50° (из *н*-гексана); VI — из циклогептанона (XVI), выход 91—95%, т. кип. 163°/37 *мм*, 146°/15 *мм*, $n^{26}D$ 1,4650. Пиролиз АЦ циклич. кетонов проводят в пирексовой трубке с электрообогревом (при синтезах с препаративной целью т-ра ~ 470—480°). В-во (0,15 моля) прибавляют в течение 11 мин. несколькими порциями, остаток продуктов вытесняют из трубки при 100° *н*-гексаном, получают VII, выход 95—98%, т. кип. 88—89°/54 *мм*, 75°/35 *мм*, $n^{27}D$ 1,4700; VIII, выход 93—97%, т. кип. 118°/65 *мм*, 99°/35 *мм*, $n^{27}D$ 1,4780; IX, выход 96—99%, т. кип. 116—118°/35 *мм*, $n^{27}D$ 1,4850. Из VII, VIII и IX получают (абс. сп., H_2SO_4; ~100°, 24 часа) с выходом 70—75% соответственно X, т. кип. 95°/35 *мм*, $n^{27}D$ 1,4600; XI, т. кип. 109°/35 *мм*, $n^{27}D$ 1,4695; XII, т. кип. 125°/35 *мм*, $n^{22}D$ 1,4770. Гидролизом X, XI и XII (HCl-CH_3COOH) или VII, VIII и IX (водн. р-р KOH) получают с выходами 75—90% соответственно XIII, т. пл. 122—123° (из *н*-гептана); XIV, т. кип. 130°/6 *мм*, т. пл. 37—38°, $n^{24}D$ 1,4990; XV, т. кип. 117°/1 *мм*, т. пл. 49—50° (из *н*-гексана). При щел. гидролизе частично идет изомеризация в Δ^2-изомер. Метабораты синтезируют, нагревая 0,5 моля спирта, 0,5 моля борной к-ты и 50 *мл* толуола. После окончания р-ции и удаления толуола метаборат нагревают до разложения, улавливая циклич. моноолефин: циклопентен, выход 88—90%, собран при 41°/684 *мм*, $n^{25}D$ 1,4208; циклогексен, выход 90%, т. кип. 78—80°/684 *мм*; циклогептен, выход 85%, т. кип. 110—111°/684 *мм*, $n^{25}D$ 1,4575. Циклопентанол получают восстановлением XVI: по Мейервейну — Понндорфу выход 88—90%; с помощью $LiAlH_4$ выход 97—99%; прибавлением смеси 0,2 моля XVI и 0,6 моля *изо*-C_3H_7OH к 0,6 *г-атома* расплавленного Na в 80 *мл* толуола (кипячение 1 час; N_2), выход 85—90%, т. кип. 180°/684 *мм*, $n^{26}D$ 1,4740.

Н. Волькенау

68692. Стереохимия и механизм реакции Дильса—Альдера. «Внутренний» механизм взаимопревращения эндо- и экзо-изомеров. Берсон, Рейнольдс, Джонс (The stereochemistry and mechanism of the Diels—Alder reaction. An «internal» mechanism for the interconversion of *endo-exo* isomers. Berson Jerome A., Reynolds Rosalie D., Jones William M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6049—6053 (англ.)

Изучен механизм взаимных превращений *эндо*- и

экзо-изомеров аддуктов циклопентадиена с малеиновым ангидридом. При нагревании *эндо*-изомера (I), меченного C^{14} в карбоксильной группе, с немеченым малеиновым ангидридом (II) при 188,5° в декалине найдено, что активность образующейся при этом *экзо*-формы (III) значительно выше, чем это следует из расчетов при предположении, что изомеризация протекает через предварительную диссоциацию I на кинетически независимые II и циклопентадиен (IV) с последующей их рекомбинацией в III. Авторы считают, что наиболее вероятным является протекание диссоциации I на IV и II и превращение их в III в «клетке» р-рителя, либо переход I в III в переходном комплексе без предварительной диссоциации.

В. Антоновский

68693. **Стереохимия реакций Иванова и Реформатского. I. Зиммерман, Траклер** (The stereochemistry of the Ivanov and Reformatsky reactions. I. Zimmerman Howard E., Traxler Marjorie D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1920—1923 (англ.)

Показано, что при конденсации бензальдегида с фенилуксусной к-той в условиях реакции Иванова (Bull. Soc. chim., 1932, 51, 1325) образуется 76% *трео*-2,3-дифенил-3-оксипропионовой к-ты (*трео*-I), т. пл. 178°, и 24% *эритро*-I, т. пл. 143°. Конфигурация доказывается тем, что изомерные I через метиловые эфиры, гидразиды, азиды с перегруппировкой по Курциусу превращаются: *трео*-I — в *транс*-4,5-дифенил-2-оксазолидон-

(*транс*-II), *эритро*-I — в *цис*-II. Стереоспецифичность авторы объясняют тем, что образование связей энергетически наиболее выгодно в состоянии (III). При восстановлении метилового эфира 2-бензоилфенилуксусной к-ты (IV) действием $NaBH_4$ образуется 83% метилового эфира *эритро*-I. К 0,50 моля *изо*-C_3H_7MgBr в 200 *мл* эфира прибавлено 0,20 моля $C_6H_5CH_2COOH$ в 75 *мл* эфира, через 15 час. эфир слит с Mg-енолята, к последнему прибавлен р-р 0,20 моля C_6H_5CHO в 50 *мл* эфира; после 5 час. кипячения добавлено 167 *мл* 6 н. HCl, 100 *мл* воды, выделившийся осадок извлечен 1300 *мл* эфира, из которого встряхиванием с р-ром 30 *г* Na_2CO_3 в 600 *мл* воды с последующим подкислением выделена смесь I. Кристаллизацией из этилацетата-лигроина из смеси выделено 26,18 *г* *трео*-I; из фильтратов хроматографированием на SiO_2 с вымыванием эфиром-гексаном, 1 : 1, получены еще *трео*-I (общий выход 69%) и *эритро*-I (выход 22%). Р-р 0,02 моля *эритро*-I и 0,08 *мл* конц. H_2SO_4 в 50 *мл* метанола после 5 час. кипячения дал 2,38 *г* эфира, т. пл. 87—88°. Из 2,00 *г* последнего, 2,00 *мл* абс. спирта и 2,50 *мл* 85%-ного гидразин-гидрата через 7 час. (22°) получено 1,65 *г* гидразида *эритро*-I, т. пл. 166—167° (из $CHCl_3$). Обработкой $NaNO_2$ получен *цис*-II, т. пл. 193,5—194,5°. Аналогично *трео*-I через метиловый эфир (т. пл. 98,5—100° из этилацетата-лигр.) и гидразид (т. пл. 175—176° (из сп.)) превращена в *транс*-II, т. пл. 161—162°. Метиловый эфир *трео*-I получен также из *трео*-I и CH_2N_2. Из 0,60 моля фенилацетонитрила, 0,60 моля $C_6H_5COOCH_3$, 0,60 *г-атома* Na в 300 *мл* жидкого NH_3 (аналогично синтезу ацетилфенилацетонитрила (Levine R., Hauser C., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 760)) получен 2-бензоилфенилацетонитрил, выход 56,2 *г*, т. пл. 96—97°. Последний превращен в IV, т. пл. 70—70,5° (из сп.) (метод см. Howk B., McElvain S., J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 286).

В. Потапов

68694. **Стереоспецифичность при синтезе глицидных эфиров по Дарзану. Дан, Лёве** (Stereospezifität bei der Darzensschen Glycidestersynthese. Dahn H., Loewe Lotte), Chimia, 1957, 11, № 4, 98—99 (нем.)

Установлено, что при взаимодействии хлоруксусного эфира с *м*-нитробензальдегидом с выходом 84% образуется этиловый эфир β-*м*-нитрофенилглицидной к-ты (I), *транс*-конфигурация которого следует из его встречного синтеза (РЖХим, 1954, 14412). Принимая механизм, предложенный ранее (РЖХим, 1954, 25156),

авторы считают, что стереоспецифичность является следствием того, что из двух диастереомерных промежуточных продуктов — IIа и IIб, образование первого предпочтительнее, так как в нем меньше пространственные препятствия. При замыкании цикла IIа превращается в *транс*-I.

В. Потапов

68695. **Нитрозоациламины и диазоэфиры. XIII. К стереохимии распада алкилдиазоэфиров. Хёйсген, Рюхардт** (Nitroso-acyl-amine und diazoester XIII. Zum sterischen Ablauf des Alkyl Diazoester-Zerfalls. Huisgen Rolf, Rüchardt Christoph), Liebigs Ann. Chem., 1956, 601, № 1—3, 21—39 (нем.)

Исследован распад оптически активных-N-нитрозо-N-*l*,α-фенилэтилациламидов общей ф-лы $CH_3CH(Ar)N(NO)COR$: нитрозо-*l*,α-фенэтилацетамида (I), -бензамида (II), формамида (III) и нитрозо-*d*- и *l*,α-(*п*-метоксифенил)-этилбензамидов (IVа и IVб) в р-рителях разной степени полярности. При распаде I при 60° в циклогексане, C_6H_6, тетрагидрофуране (ТГФ), метилэтилкетоне, нитрометане (НМ) и ацетонитриле (АН) образуется α-фенилэтилацетат (V) с выходом 30—39%, который сохраняет оптич. активность и содержит *l*-формы (в %): 67,9; 68,2; 66,9; 62,1; 61,5; 59,4 соответственно. Выделенный из V (путем щел. гидролиза или при восстановлении V $LiAlH_4$) α-фенэтиловый спирт (VI) содержал *l*-формы (в %): 68,9; 68,7; 69,4; 61,8; 62,4; 60,1 соответственно. При распаде II в C_6H_6, ТГФ, НМ и АН образуется α-фенэтилбензоат (VII) с выходом 39—49%, который содержал *l*-формы (в %): 72,2; 72,3; 68,5; 63,1. VI, выделенный из VII, содержал *l*-формы (в %): 71,0; 71,1; 66,6; 64,3 соответственно. Из приведенных данных следует, что при распаде II сохранение конфигурации выше, чем при распаде I, причем в обоих случаях при повышении полярности р-рителя оптич. активность снижается. Наряду с V и VII, при распаде I и II всегда образуются стирол и карбоновые к-ты — CH_3COOH для I и C_6H_5COOH для II. В полярных р-рителях образуются также продукты алкилирования р-рителей, напр., в метаноле — α-фенэтилметиловый эфир (VIII), в водосодержащих средах — VI, причем VIII и VI обладают незначительной оптич. активностью. Установлено, что введение CH_3COOH при распаде I в неполярных р-рителях, также как и C_6H_5COOH при распаде II не оказывает влияния на оптич. активность выделенных V и VII. Однако, если распад I вести в присутствии C_6H_5COOH, то выделенный при этом VII имеет значительно меньшую оптич. активность, чем одновременно образующийся V (напр., процент *l*-формы для V 69,3, для VII 52,0). Аналогичное явление наблюдается при распаде II в присутствии CH_3COOH, наряду с оптически активным VII (74,5% *l*-формы) образуется мало активный V (57,0% *l*-формы). При распаде III в C_6H_6 при 70—80° образуется *l*-фенилэтилформиат

(IX), содержащий 67,0% *l*-формы. При распаде **IVа** и **IVб** в C_6H_6 при 40—50° образующиеся соответственно *l*- и *d*-α-(*n*-метоксифенил)-этилбензоаты **(Ха** и **Хб)** сохраняют 71,4% исходной оптич. активности. На основании приведенных данных, а также данных, полученных ранее (см. сообщение XII, РЖХим, 1957, 63391), сделано заключение, что стадией, определяющей скорость распада N-нитрозо-N-алкилациламидов, является изомеризация их в алкилдиазоэфиры карбоновых к-т, которые образуют в р-рах ионные пары (ИП) типа (*А*). При отщеплении N_2 от ИП образуются сложные эфиры той же самой конфигурации.

C_6H_5, CH_3, H — COCOR ← ($-N_2$) — C_6H_5, CH_3, H — C—$\overset{+}{N}$≡N (O, O, C—R) *А* → ($-N_2$, H_2O) H_2O—$\overset{+}{C}$(C_6H_5, H, CH_3)—H_2O (RCOO⁻·aq) *Б* → dl—VI

Наблюдаемое снижение оптич. активности образующихся сложных эфиров в полярных р-рителях может быть объяснено, по мнению авторов, двумя причинами: 1) частичной диссоциацией ИП и образованием сольватированных ионов карбония (ИК) типа (*Б*); 2) увеличением свободного движения ориентированных ИП, что облегчает атаку анионами в ИП «с тыла» и приводит к получению продукта с обращенной конфигурацией. Образование **VIII** и **VI** при распаде **II** в метаноле и в водн. средах подтверждает наличие диссоциации ИП и образование сольватированных ИК в этих случаях. Причины частичного снижения оптич. активности **V**, **VII**, **IX**, **Ха**, и **Хб**, образовавшихся при распаде **I**, **II**, **III**, **IVа** и **IVб** соответственно в неполярных р-рителях, авторы считают не вполне выясненными, они могут быть связаны с: 1) возможностью течения р-ции через стадию образования из нитрозоалкилациламидов диазоалканов и карбоновых к-т; 2) нарушением ориентации ИП при экзотермич. отщеплении N_2 от диазоэфиров и возникновением возможности атаки анионами «с тыла»; 3) возможностью сольватации ИП исходными нитрозоациламинами.

В. Сеткина

68696. **Стереоспецифика образования колец с помощью ртутных солей. Саммербел, Лестина, Уэйт** (Stereospecific ring formation by means of mercuric salts. Summerbell R. K., Lestina Gregory, Waite Hal), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 234—237 (англ.)

Изучена конденсация аллилового эфира с водн. ацетатом Hg при различных т-рах (25—59°), продолжительности р-ции (0,25 — 48 час.) и кислотности среды. После обработки реакционной смеси KJ и йодом образуется смесь *цис*-2,6-*бис* (йодметил)-1,4-диоксана (I)

А + H_2O ⇄ *Б* ⇄ (диоксан: R, R', $CH_2HgOCOCH_3$) + H^+
IV R = $CH_2HgOCOCH_3$, R' = H
V R = H, R' = $CH_2HgOCOCH_3$

здесь: *А* = CH_2—$CHCH_2OCH_2CH$—CH_2 ($HgOCOCH_3$, CH_3COOHg); *Б* = CH_2—$CHCH_2OCH_2CHCH_2HgOCOCH_3$ ($HgOCOCH_3$, OH)

и *транс*-изомера (II), причем во всех случаях кол-во **I** больше, чем **II**. Выход **I** и соотношение **I** : **II** увеличивается при повышении т-ры р-ции, увеличении конц-ии к-ты (HNO_3) в реакционной смеси и возрастании продолжительности р-ции от 1,8 : 1 до 16 : 1. Для объяснения механизма р-ции авторы предполагают, что первоначально быстро образуется стабильный комплекс (*А*) (что объясняет отсутствие в реакционной смеси иона ртути уже через 10 мин. после смешения исходных в-в). *А* далее гидратируется в (*Б*) с отщеплением протона, *Б* может легко с отщеплением протона гидратироваться до $O(CH_2CH(OH)CH_2HgOCOCH_3)_2$ (III), либо конденсироваться в (IV) и (V). Так как р-ции *Б* + H_2O ⇄ III + H^+; *Б* ⇄ IV + H^+ и *Б* ⇄ V + + H^+ обратимы, то образовавшиеся вначале заметные кол-ва **III** и **V** медленно превращаются через равновесие с *Б* в более стабильную форму **IV** (с этим связано увеличение отношения **I** : **II** и выхода **I** с увеличением продолжительности р-ции). Повышение т-ры р-ции и повышение конц-ии H^+ способствует более быстрому достижению равновесия. Авторам удалось выделить из продуктов р-ции также небольшие кол-ва *цис*- и *транс*-2,5-*бис*-(йодметил)-*n*-диоксана, причем повышение конц-ии к-ты увеличивает выход *транс*-изомера.

Е. Кронгауз

68697. **Стереоспецифичность бромирования дибензила и аценафтена N-бромсукцинимидом. Грин, Ремерс, Вильсон** (Stereospecificity in brominations of bibenzyl and acenaphthene with N-bromosuccinimide. Greene Frederick D., Remers William A., Wilson Joseph W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1416—1420 (англ.)

Реакция дибензила (I) или α-бромдибензила (II) с N-бромсукцинимидом (III) в CCl_4 в присутствии $C_6H_5CO_2OH$ (IV) приводит к смеси *мезо*-(**V**) и *dl*-α,α'-дибромдибензила (**VI**), содержащей не более 8% **VI**. Преимущественное образование **V** не объясняется изомеризацией **VI**, так как последний в условиях р-ции устойчив. По мнению авторов, стереоспецифичность р-ции вызвана подходом молекулы **III** к образующемуся α-бромдибензильному радикалу (**VII**) с наименее затрудненной стороны. Р-ция **III** с аценафтеном (**VIII**) приводит с выходом 65% к *транс*-1,2-дибромаценафтену (**IX**), конфигурация которого подтверждена частичным разделением на антиподы. *Эритро*-2-дейтеро-1,2-дифенилэтилбромид (**X**) реагирует с **III** медленнее, чем **II**. Главным продуктом р-ции является **V**, не содержащий D, откуда следует, что при р-ции **II** с **III** стереоспецифично протекает не только стадия бромирования, но и стадия образования **VII**. Однако стадия разрыва связи С—Н менее стереоспецифична, чем стадия образования связи С—Br, что, вероятно, объясняется тем, что последний процесс носит частично ионный характер (дипольное взаимодействие). По мнению авторов, аналогичным дипольным взаимодействием отчасти объясняется стереоспецифичность радикальных р-ций присоединения в ряду циклогексена (см. РЖХим, 1956, 57891, 77938). Смесь 0,67 *г* **I**, 1,33 *г* **III** и 3 *мг* **IV** в 10 *мл* CCl_4 кипятят 45 мин., фильтруют, после промывания водой остаток представляет собой чистый **V**, выход 91,5%, т. пл. 238—239° (из бзл.). Из фильтрата выделяют еще 29 *мг* **V**. Остаток (0,108 *г*) содержит **VI**. Аналогичный результат получают при применении 4 *экв* **III**. При проведении р-ции 1,93 *г* **II** с 1 *экв* **III** в указанных условиях получают **V** с выходом 89%. Аналогично (кипячение 1 час 15 мин.) 0,623 *г* **X** и 0,575 *г* **III** дают **V** с выходом 82%. Смесь 0,77 *г* **VIII**, 1,78 *г* **III** и 5 *мг* **IV** в 10 *мл* CCl_4 кипятят 30 мин., фильтруют, из фильтрата выделяют **IX**, т. пл. 124—125° (из пентана) и 1,5 (?)-дибромаценафтилен (**XI**) (50 *мг*), т. пл. 113—114°. Р-р 1,56 *г* **IX** и 1,16 *г* бруцина (**XII**) в 10 *мл* $CHCl_3$ выдерживают 64 часа при 20° и выделяют 100 *мг* **IX**, т. пл. 125—127°, $[\alpha]^{29}D$ —78° (3,65%; хлф.), и 140 *мг* с $[\alpha]^{29}D$ —23,3° (2,70%; хлф.). 1,2 *г* **IX** и 3 *г* **XII** в 10 *мл* $CHCl_3$ кипятят 15 час., получают 1-бромаценафтилен (0,4 *г*); пикрат (**XIII**), т. пл. 145—146,5° (из сп.). Приведены данные о УФ-спектрах **XI** и **XIII**.

Л. Бергельсон

68698. **Пространственное строение и реакционная способность. IV. Кинетика ацилирования 4-амино-2,2'-диметилбифенила и *м*-толуидина. Литвиненко Л. М., Греков А. П.**, Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1956, 76, 105—111

С целью более колич. (см. РЖХим, 1957, 22777) оценки влияния пространственных факторов на взаимодействие групп NO_2 и NH_2 в положениях 4 и 4′ молекулы бифенила исследована кинетика ацилирования 4-амино-2,2′-диметилбифенила (I) и *м*-толуидина (II) *n*-нитробензоилхлоридом в C_6H_6. За ходом р-ции, протекающей в соответствии с бимолекулярным законом, следили по изменению конц-ии аминов, определенной потенциометрич. титрованием $NaNO_2$. Константы скорости при 25 и 50° (*k*, *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$), факторы частоты (*л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$), энергии (*ккал моль*$^{-1}$) и энтропии активации (*кал град*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$) соответственно равны: I, 0,792 ± 0,028, 1,79 ± 0,011, 3,0 · 10^4, 6,2, —40,1; II, 0,88 ± 0,12, 1,93 ± 0,005, 2,3 · 10^4, 6,0, —40,7. Сопоставлены скорости ацилирования I, II и 4-аминобифенила (III), 4′-нитро-III (IV) и 2,2′-диметил- IV (V). Отношение $k_{III}/k_{IV} : k/k_V = f$ (пространственный фактор ослабления сопряжения) характеризует ослабление взаимодействия групп NO_2 и NH_2 в V по сравнению с IV. $f_{25^\circ} = 1{,}52$ и $f_{50^\circ} = 2{,}03$. Влияние CH_3-группы практически не передается из одного бензольного ядра в другое в молекулах рассматриваемых производных бифенила, о чем свидетельствует незначительное различие в скоростях ацилирования I и II. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 19118. Л. Литвиненко

68699. Пространственное строение и реакционная способность. VI. Кинетика ацилирования 2-аминофлуорена и 2-амино-7-нитрофлуорена. Литвиненко Л. М., Греков А. П., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 234—239

Изучена кинетика ацилирования 2-аминофлуорена (I) и 2-амино-7-нитрофлуорена (II) *n*-нитробензоилхлоридом в р-ре C_6H_6. За ходом р-ции, протекающей в соответствии с бимолекулярным законом, следили по изменению конц-ии аминов, определяя их потенциометрич. титрованием $NaNO_2$. Константы скорости при 25 и 50° (*k*, *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$), факторы частоты (*л/моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$), энергии (*ккал моль*$^{-1}$) и энтропии (*кал град*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$) активации соответственно равны: I, 1,12 ± 0,01, 2,33 ± 0,02, 1,4 · 10^4, 5,6, —41,6; II, 0,0727±0,0031, 0,145±0,001, 5,5 · 10^2, 5,3, —48,1. Отношение $k_I/k_{II} = f$ характеризует силу взаимодействия групп NO_2 и NH_2 через мол. систему флуорена, для 50° оно равно 16,1. Значения f°_{50} в аналогичных условиях для мол. систем бифенила и 2,2′-диметилбифенила (РЖХим, 1957, 22777 и пред. реф.) равны соответственно 9,41 и 4,64. Различия в значениях величин *f* находятся в соответствии с тем фактом, что расположение плоскостей бензольных ядер в молекуле флуорена планарное, а в случае двух других систем плоскости указанных ядер образуют между собою угол, причем у 2,2′-производных бифенила значительно больший, чем у аналогичных незамещ. в этих положениях соединений. Восстановлением 7,5 *г* 2-нитрофлуорена в 150 *мл* CH_3OH и 10 *мл* 98%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ над скелетным Ni получен I, т. пл. 128—128,5°. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 47800. Л. Литвиненко

68700. Пространственное строение и реакционная способность. VII. К вопросу о взаимодействии удаленных друг от друга атомных группировок по данным исследования кинетики реакции ацилирования 4-аминодифенилоксида и 4-амино-4′-нитродифенилоксида. Литвиненко Л. М., Чешко Р. С., Гофман А. Д., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 3, 758—765

Изучена кинетика ацилирования 4-аминодифенилоксида (I) и 4-амино-4′-нитродифенилоксида (II) *n*-нитробензоилхлоридом в р-ре C_6H_6. За ходом р-ции следили по изменению конц-ии аминов, определяя их потенциометрич. титрованием $NaNO_2$. Константы скорости при 25 и 50° (*k*, *л/моль сек*), факторы частоты (*л/моль сек*), энергии (*ккал/моль*) и энтропии (*кал/град моль*) активации соответственно равны: I, 1,23 ± 0,03, 2,60 ± 0,11, 1,49 · 10^4. 5.55, —41,5; II, 0,102 ± 0,003, 0,273 ± 0,006, 3,4 · 10^4, 7,5, —39,9. Сравнение значений k°_{25} для I анилина ($^\circ_{25}$ = 0,580 ± ± 0,018) показывает, что *n*-C_6H_5O-группа обладает электронодонорным действием. Отношение $k_I / k_{II} = f$ характеризует силу взаимодействия групп NO_2 и NH_2 через молекулярную систему дифенилоксида (МСД), для 25° оно равно 12,1. Сопоставление этой величины с аналогичной величиной для молекулярной системы бифенила (МСБ) (f = 10,6) свидетельствует о том, что МСД, несмотря на то, что в ней бензольные ядра разъединены между собою мостиковым атомом O, является таким же хорошим проводником электронных взаимовлияний заместителей (из одного кольца в другое), как и МСБ, где бензольные кольца связаны друг с другом непосредственно. Своеобразные свойства МСД авторы объясняют наличием при атоме O двух пар *p*-электронов, участвующих в сопряжении с ароматич. ядрами, и тем, что МСД в отличие от МСБ является стерически менее напряженной. I синтезирован восстановлением 10 *г* 4-нитродифенилоксида в 100 *мл* CH_3OH и 7 *мл* 98%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ над скелетным Ni, выход I 85%, т. пл. 85—85,5°. Нагреванием (20 час., 245—250°) 18 *г* *n*-$NO_2C_6H_4ONa$ и 90 *г* *n*-$NO_2C_6H_4Cl$ в присутствии 2 *г* порошка Cu получен 4,4′-динитродифенилоксид (III), выход 45%, т. пл. 142—143°. К кипящему р-ру 10,4 *г* III в 120 *мл* ацетона прибавляют за 10 мин. 80 *мл* 1 *M* ацетоно-водн. р-ра Na_2S_2, кипятят 15 мин., подкисляют HCl, упаривают, разб. (1 : 1) HCl извлекают II·HCl, выход 24%; водн. NH_3 выделяют II, т. пл. 133—134° (из водн. CH_3OH, 2 : 1). Л. Л.

68701. Пространственное строение и реакционная способность. IX. Заторможенное внутреннее вращение и кинетика ацилирования 2,2′-дикарбоизопропоксильных производных 4-аминобифенила и 4-амино-4′-нитробифенила. Литвиненко Л. М., Цукерман С. В., Греков А. П., Слободкина Э. А., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 2, 223—227

Изучена кинетика ацилирования 4-амино-2,2′-дикарбоизопропоксибифенила (I) и 4′-нитро-I (II) *n*-нитробензоилхлоридом в C_6H_6. Константы скорости р-ции для I и II (при 25°) соответственно равны 0,196 и 0,0451 *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$, *E* 5700 и 5200 *кал моль*$^{-1}$, *PZ* 2,9 · 10^3 и 3,0 · 10^2 *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$, $\Delta S_{акт}$ 44,8 и —49,3 *кал град*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$. Сравнение скоростей ацилирования I и 4-аминобифенила (РЖХим, 1956, 3727, 19118) показывает, что карбоизопропоксильные группы обладают ясно выраженной электроноакцепторной природой. Наличие в 2,2′-положениях молекулы II сложноэфирных группировок создает пространственные препятствия внутреннему вращению ароматич. ядер и тем самым значительно ослабляет взаимодействие в ней групп NO_2 и NH_2 по сравнению с незамещ. 4-амино-4′-нитробифенилом. 2 *г* хлоргидрата 4-амино-4′-нитродифеновой к-ты в 60 *мл* абс. *изо*-C_3H_7OH насыщают сухим HCl и затем кипятят 20 час., отгоняют большуют часть спирта, добавляют 20 *мл* воды и подщелачивают конц. NH_4OH, выход II 70%, т. пл. 118° (из 90%-ного водн. *изо*-C_3H_7OH). Аналогично из хлоргидрата 4-аминодифеновой к-ты получен I, выход 69%, т. пл. 99—100° (из *изо*-C_3H_7OH + вода, 2 : 1).

Г. Балуева

68702. Пространственное строение и реакционная способность X. Заторможенное внутреннее вращение и кинетика ацилирования 4-амино-1,1′-бинафтила и 4-амино-4′-нитро-1,1′-бинафтила. Литвиненко Л. М., Греков А. П., Укр. хим. ж. 1957, 23, № 2, 228—232

Для р-ции ацилирования 4-амино-1,1′-бинафтила (I) и 4′-нитро-I (II) *n*-нитробензоилхлоридом в C_6H_6

найдены следующие значения константы скорости при 25° (*л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$), энергии активации (*кал моль*$^{-1}$), предэкспонента (*л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$) и энтропии активации (*кал-град*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$): **I**, 0,0524, 8600, $10,5 \cdot 10^4$, —37,6; **II**, 0,00983, 9400, $7,8 \cdot 10^4$, —38,2. Сопоставление полученных результатов с аналогичными данными для системы бифенила (см. сообщение IX) показывает, что передача электронных влияний заместителей из одного нафталинового ядра в другое, вследствие наличия в молекуле 1,1'-бинафтила значительных пространственных затруднений, ослаблена по сравнению с передачей в системе бифенила. **I** синтезирован р-цией 2,5 *г* 4-нитро-1-1'-бинафтила с 1,3 *мл* 100%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в присутствии скелетного Ni. Из реакционной смеси **I** выделяют в виде хлоргидрата, выход 78%; **I**, т. пл. 166°. **II** получен частичным восстановлением (100°, 20 мин.) 4,4'-динитро-1,1'-бинафтила дисульфидом натрия в водн. пиридине, выход 66%, т. пл. 198—198,5° (из бзл.). Г. Балуева

68703. Изучение гидролиза сложных эфиров с помощью меченых атомов. Часть IV. Гидролиз дифенилформиата и ацетата. Бантон, Дэй, Флауэрс, Шил, Вуд (Tracer studies in ester hydrolysis. Part IV. The hydrolysis of diphenylmethyl formate and acetate. Bunton C. A., Day J. N. E., Flowers R. H., Sheel P., Wood J. L.), J. Chem. Soc., 1957, March, 963—967 (англ.)

С помощью O^{18} показано, что при гидролизе дифенилметилформиата (I) и дифенилметилацетата в кислой или щел. среде происходит разрыв ацилкислородной связи. Однако при гидролизе I водой без добавления к-т или щелочей наряду с ацилкислородным разрывом связи происходит также частично алкилкислородный разрыв. Часть III см. РЖХим, 1957, 18584. Р. Кудрявцев

68704. Исследование кинетики щелочного гидролиза некоторых алифатических эфиров. Томас, Уотсон (A kinetic study of the alkaline hydrolysis of some aliphatic esters. Thomas J. D. R., Watson H. B.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3958—3963 (англ.)

Получены следующие значения параметров ур-ния Аррениуса для щел. гидролиза этиловых эфиров карбоновых к-т, $RCOOC_2H_5$, в 85%-ном спирте (указаны R, 10^3 *k* при 40°, энергия активации $E_{акт}$ в *ккал·моль*$^{-1}$, lg *PZ*): CH_3, 23,0, 14,7, 8,6; C_2H_5, 11,7, 14,5, 8,2; $(CH_3)_3C$, 0,107, 17,1, 8,0; $CH_2=CH$, 16,3, 15,4, 8,9; $CH_2=CHCH_2$, 11,6, 14,5, 8,2; $CH_2=CHCH_2CH_2$, 11,8, 14,5, 8,2; $CH_3CH=CH$, 2,34, 16,5, 8,9; $(CH_3)_2C=CH$, 0,322, 18,0, 9,0; $C_6H_{13}CH=CH$, 2,36, 15,9, 8,5; $H_2C=CHCH=CH$, 5,50, 16,8, 9,5; $CH_3CH=CHCH=CH$, 1,96, 17,6, 9,6; $CH_2=C(CH_3)$, 3,30, 16,0, 8,7; $CH_3CH=C(CH_3)$, 0,563, 17,1, 8,7. Рассмотрение полученных результатов и литературных данных показывает, что в целом для эфиров насыщ. к-т энергия активации определяется числом алкильных групп в α- и β-положении. Найденные отклонения (отсутствие возрастания *E* при переходе от $R = CH_3$ к $R = C_2H_5$, одинаковое значение *E* для замещения в α- и в β-положении при наличии уже одной α-группы), по-видимому, обусловлены явлением сверхсопряжения с α-группой, мешающим атаке нуклеофильного реагента. Аномально высокое значение *E* для $R = (CH_3)_3C$ вызвано наличием пространственных затруднений. Величина *E* эфиров непредельных к-т, по мнению авторов, зависит от двух противоположных друг другу эффектов — индуктивного эффекта двойной связи и мезомерного эффекта сверхсопряжения двойной связи с карбонильной группой. Влияние структуры на величину lg *PZ* в общем аналогично влиянию на величину *E*, но выражено менее резко. Г. Балуева

68705. Кремнийорганические соединения. Часть XVI. Щелочной гидролиз триорганомоносиланов. Бейнс, Иборн (Organosilicon compounds. Part XVI. The alkaline hydrolysis of triorganomonosilanes. Baines J. E., Eaborn C.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 4023—4024 (англ.)

Изучалась кинетика щел. гидролиза триэтилсилана в 94,5%-ном спирте при 34,9°. При добавке различных кол-в NaJ и $NaClO_4$ обнаруживается солевой эффект. Найдена зависимость уд. константы скорости (*k*) от ионной силы р-ра μ. Для NaOH $\lg k_1 = -0,79 - 0,55\mu^{1/2}$, для KOH $\lg k_1 = -0,87 - 0,34\,\mu^{1/2}$. Показано, что в случае диметиларилсиланов происходит образование силанол-аниона по р-ции $(CH_3)_2ArSiOH + OH^- \rightleftarrows (CH_3)_2ArSiO^- + H_2O$. Найдены $E_{акт}$ *ккал/моль* и lg *A* и относительные скорости (при 34,9°) для $R = C_2H_5$ 15,9, 10,1, 100; *н*-C_3H_7, 16,8, 10,3, 40; *н*-C_4H_9, 16,8, 10,2, 27; *изо*-C_4H_9, 17,3, 9,7, 4,1; *изо*-C_3H_7, 18,1, 10,0, 2,2. Часть XV см. РЖХим, 1957, 8099. А. Бочков

68706. Кинетика раскрытия орто-конденсированных циклов. IV. Гидролиз фталимидов в буферной среде. Общие выводы и основы полярографических измерений. Тируфле, Лавирон (Cinétique de l'ouverture des cycles ortho-condensés. IV. Hydrolyse des phtalimides en milieu tampon. Généralités et principes du dosage polarographique. Tirouflet J., Laviron E.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 534—537 (франц.)

Рассматривается механизм образования фталаминовых к-т при щел. гидролизе фталимидов $XC_6H_4(CO)_2NH$ (I). В слабо щел. р-ре ионы OH^- взаимодействуют с недиссоциированными I ($v = k_1'[OH][AH]$) при больших же значениях pH возможна р-ция между анионами фталимидатов и OH^- и H_2O ($v = k_2'[OH][A^-]$). Отсутствие диссоциации N-алкилфталимидов приводит к ур-нию $v = k_1'[OH][AR]$ при любых значениях pH > 7. В общем случае скорость р-ции

$$v = k_1'[OH^-][AH] + k_2'[OH^-][A^-] = \frac{k_1'[H^+] + k_2'k}{K + [H^+]} \times [OH^-][A] = K[A]$$

(где *K* — константа диссоциации I). Кривая зависимости lg *k* от pH имеет линейные участки при значениях pH, близких к 7 и 14, и точку перегиба в промежуточной области при $pH = -\lg K + 1/2 \times (\lg k_1' - \lg k_2')$. При $k_1' \gg k_2'$ касательная в точке перегиба параллельна оси абсцисс, вследствие чего *k* остается постоянным в некотором интервале pH. Влияние заместителей на скорость р-ции в этой области незначительно: $lg\, k_X/k_H = (\rho_1 - \rho)\sigma_X$. Константы Хамметта ρ_1 и ρ имеют близкие значения. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 54319. А. Савицкий

68707. Кинетика раскрытия орто-конденсированных циклов. V. Щелочной гидролиз N-алкилфталимидов. Дабар, Тируфле (Cinétique de l'ouverture des cycles ortho-condensés. V. Hydrolyse alcaline des phtalimides N-alcoylés. Dabard R., Tirouflet J.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 565—570 (франц.)

Щелочной гидролиз N-алкилфталимидов $(XC_6H_4(CO)_2NR$ (I) исследовался полярографич. методом при 25° и при различных значениях pH. Большинство I дает две полярографич. волны, у нитропроизводных I и нитрофталиминовых к-т происходит восстановление нитрогруппы. В каждом случае сила предельного тока пропорциональна конц-ии определяемого в-ва. Показано, что скорость р-ции пропорциональна конц-ии I и lg *k* линейно зависит от pH (см. часть IV). Заместители у азота R влияют на скорость гидролиза I: $k_{NH} < k_{NC_2H_5} < k_{NCH_3}$. При введении электроотрицательных заместителей X в положения 3 и 4 наблюдается увеличение *k*. Соотношение Хамметта выполняется для заместителей в положении 4, если учиты-

вать возможность разрыва обеих связей C—N: $\sigma = {}^1/_2(\sigma_{мета} + \sigma_{пара})$. При наличии заместителей в положении 3 обнаружены лишь незначительные стерич. эффекты, что, по мнению авторов, характерно для р-ций раскрытия орто-конденсированных циклов. Нитро-N-амилфталимиды превращены в амины действием $SnCl_2$/HCl, аминогруппа замещается на хлор по р-ции Зандмейера. Ниже указываются X, R, т. пл. I в °C и $k' = k/[OH]$ в *л моль/сек*: 3-NO_2, CH_3, 112—113, —; 3-NO_2, C_2H_5, 109, —; 3-NH_2, CH_4, 201, —; 3-NH_2, C_2H_5, 135, 1,11; 3-Cl, CH_3, 103, 82,5; 3-Cl, C_2H_5, 76, 37,6; 4-NO_2, CH_3, 175—176, 479; 4-NO_2, C_2H_5, 110—112, 268; 4-NH_2, CH_3, 242, 8,2; 4-NH_2, C_2H_5, 172, 2,69; 4-Cl, CH_3, 135, 8,37; 4-Cl, C_2H_5, 80—81, 41,6. Приводится конструкция полярографич. ячейки, предназначенной для изучения кинетики быстрых р-ций. А. Савицкий

68708. **Кинетика раскрытия орто-конденсированных циклов. VI. Гидролиз неалкилированных фталимидов. Тируфле, Дабар, Лавирон** (Cinétique de l'ouverture des cycles ortho-condensés. VI. Hydrolyse des phtalimides non alcoylés. Tirouflet J., Dabard R., Laviron E.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 570—576 (франц.)

Изучен щел. гидролиз фталимидов (I) в буферных р-рах (pH 8—14). Зависимость скорости р-ции от pH обусловлена, вероятно, диссоциацией I при повышенных значениях pH (см. часть IV). Найдены константы скорости гидролиза I и ионов фталимидата k'_1 и k'_2 (приводятся заместитель в кольце I, k_1 и $k_2 \cdot 10^5$ в *л/моль · сек*): H, 11,4, 113; 3-NO_2, 548, 2530; 3-Cl, 37,2, 410; 3-NH_2, 0,92, 21; 4-NO_2, 163, 1775; 4-NH_2, 35,5, 410; 4-Cl, 3,73, 19. Влияние заместителей на скорость гидролиза I аналогично случаю N-алкилфталимидов (см. пред. реф.). Константы Хамметта для гидролиза I (ρ_1) и гидролиза иона фталимидата (ρ_2) имеют следующие значения: при R = H $\rho_1 = 1,46$, $\rho_2 = 1,78$; при R = CH_3 $\rho_1 = 1,46$; при R = C_2H_5 $\rho_1 = 1,66$. В сильно щел. среде сказывается, по-видимому, солевой эффект. Гидролиз I идет с большей скоростью, чем аналогичные р-ции, в которых раскрытие цикла не имеет места. По мнению авторов, это связано с увеличением энтропии активного комплекса. А. Савицкий

68709. **Механизм гидролиза хлорбензола и галоидотолуолов в жидкой фазе. Боттини, Робертс** (Mechanisms for liquid phase hydrolyses of chlorobenzene and halotoluenes. Bottini Albert T., Roberts John D.), J. Amer. Chem., Soc., 1957, 79, № 6, 1458—1462 (англ.)

Гидролиз *о, м, п*-галоидотолуолов RX (где X = Cl, Br, J) и 1-хлорбензола-1-C^{14} (I) при действии водн. р-ров NaOH (1—8 *M*) в интервале т-р 250—360° дает смеси изомерных крезолов, содержащих OH-группу не только в том положении, в котором находился галоид, но и в соседних местах. При 340° продукты гидролиза *о*-RX образуют смеси приблизительно равных кол-в *о*- и *м*-крезолов, *п*-RX — смеси равных кол-в *м*- и *п*-крезолов, *м*-RX — смеси всех трех изомеров (*м* 60—66%, *о* 20—24%, *п* 14—16%). При 250° относительный выход продукта перегруппировки уменьшается до < 3% в случае *п*-RJ и до 22—26% в случае *п*-RBr. Отсутствие *о*-крезолов при гидролизе *п*-RX и *п*-крезолов при гидролизе *о*-RX свидетельствует о том, что в условиях опытов не происходит изомеризации галоидотолуолов или образующихся крезолов. При гидролизе I в 4 *M* NaOH при 340° образуется смесь из фенолов-1-C^{14} (58%) и фенолов-2-C^{14} (42%). Замена NaOH на KOH увеличивает относительный выход продукта перегруппировки. При действии 4 *M* CH_3COONa падают как общие выходы продуктов гидролиза, так и относительные выходы продукта перегруппировки. Полученные данные авторы объясняют тем, что гидролиз идет двумя параллельными путями: путем прямого замещения (S_N2) галоида на гидроксил, чему благоприятствуют понижение т-ры, низкая щелочность р-ра и легкость ионизации галоида в ряду RJ > RBr > RCl, и путем отщепления HX от молекулы галоидобензола с промежуточным образованием дегидробензола (см. РЖХим, 1957, 11580—1) с последующим присоединением молекулы воды, чему способствует повышение т-ры и высокая щелочность среды. Анализ образующихся крезолов производился с помощью ИК-спектров. Определение местоположения C^{14} в фенолах, полученных при гидролизе I, см. РЖХим, 1957, 11580. Н. Высоцкая

68710. **Ориентация в ароматическом замещении. X. Скорость сольволиза алкилфенилдиметилкарбинилхлоридов. Доказательство значения сверхсопряжения углерод-углеродных связей в алкильных группах. Браун, Брейди, Грейсон, Боннер. XI. Скорость сольволиза α и β-нафтилдиметил- и -монометилкарбинилхлоридов. Пространственные и электронные влияния в нафталиновой системе. Окамото, Браун. XII. Скорость сольволиза галоидфенилдиметилкарбинилхлоридов. Влияние галоидных заместителей на скорость электрофильных реакций. Браун, Окамото, Хэм. XIII. Скорость сольволиза нитро- и метоксифенилдиметилкарбинилхлоридов. Окамото, Браун** (Directive effects in aromatic substitution. X. Rates of solvolysis of the alkylphenyldimethylcarbinyl chlorides. Evidence for the importance of carbon-to-carbon hyperconjugative contributions in alkyl groups. Brown Herbert C., Brady James D., Grayson Martin, Bonner W. Hallam. XI. Rates of solvolysis of α- and β-naphthyldimethyl- and -monomethylcarbinyl chlorides. Steric and electronic effects of the naphthalene system. Okamoto Y., Brown Herbert C. XII. Rates of solvolysis of the halophenyldimethylcarbinyl chlorides. The effect of halogen substituents upon the rates of electrophilic reactions. Brown Herbert C., Okamoto Y., Ham George. XIII. Rates of solvolysis of the nitro- and the methoxyphenyldimethylcarbinyl chlorides. Okamoto Y., Brown Herbert C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1897—1903, 1903—1905, 1906—1909, 1909—1912 (англ.)

X. С целью исследования эффекта сверхсопряжения определена скорость сольволиза в 90% водн. ацетоне *о*-(I), *м*-(II) и *п*-$RC_6H_4C(CH_3)_2Cl$ (III), где R = CH_3 (**а**), C_2H_5 (**б**), *изо*-C_3H_7 (**в**), *трет*-C_4H_9 (**г**). Ниже приведены в-во, относительная скорость (ОС) при 25°, энергия активации (*E* в *ккал моль*$^{-1}$), предэкспоненциальный фактор (lg A), теплота активации ($\Delta H_{акт}$ в *ккал моль*$^{-1}$) и энтропия активации ($\Delta S_{акт}$ в энтр. ед): **I** (R = H), 1,00, 19,5, 10,4, 18,8, —12,4; **Iа**, 3,63, 19,6, 11,0, 19,0, —10,4; **Iб**, 2,07, 20,8, 11,7, 20,3, —6,9; **Iв**, 0,847, 21,2, 11,6, 20,7, —7,5; **IIа**, 2,00, 19,4, 10,3, 18,6, 11,8; **IIб**, 1,94, 19,8, 10,9, 19,2, —10,6; **IIв**, 1,87, 19,4, 11,0, 19,4, —10,2; **IIг**, 1,85, 19,8, 10,9, 19,3, —10,6; **IIIа**, 26,0, 17,8, 10,6, 17,3, —12,0; **IIIб**, 22,0, 18,1, 10,7, 17,5, —11,5; **IIIв**, 18,8, 18,0, 10,5, 17,4, —12,2; **IIIг**, 14,4, 17,9, 10,3, 17,3, —13,3. Повышение ОС при переходе от **II** (R = H) к **IIа** обусловлено индуктивным эффектом (ИЭ) CH_3-группы. Однако в дальнейшем (**IIб — г**) ОС практически не изменяется, так как влияние возрастания ИЭ алкилгруппы «нейтрализуется» влиянием эффекта сверхсопряжения (ЭС), который уменьшается в ряду взятых алкилзаместителей. Еще более резко выражено влияние ЭС в ряду **Iа — в**. Резкое повышение скорости при введении в **I** (R = H) CH_3-группы в пара-положение не может быть объяснено только ИЭ, а является следствием стабилизации образующегося иона карбония за счет сверхсопряжения. Этот ЭС

несколько уменьшается в ряду **IIIa — г**. Полученные результаты указывают на большое значение сверхсопряжения углерод-углерод. Меньшая скорость р-ции **Ia** по сравнению с **IIIa** обусловлена пространственными препятствиями резонансу в переходном состоянии. Скорости р-ции подчиняются эмпирич. ур-нию $\lg P_f \times$ $\times c \lg (P_f m_f)$, ранее найденному для р-ций замещения толуола (РЖХим, 1954, 44564). **I—III** получены действием HCl на соответствующие $RC_6H_4C(CH_3)_2OH$ (**IV**). К 1,0 моля *трет*-бутилбензола и 1,5 моля CH_3COCl в 200 *мл* сухого CS_2 постепенно (0—5°) добавляли 1,1 моля $AlCl_3$, через 15—17 час. (20°) после гидролиза получили *n-трет*-бутилацетофенон, выход 83%, который действием CH_3MgBr был переведен в **IV** (R = *n*-$(CH_3)_3C$), выход 80%, т. пл. 79°. Аналогично с такими же выходами были получены **IV** (R = *n-изо*-C_3H_7), т. кип. 120°/10 *мм*, т. пл. 44°, и **IV** (R = *n*-C_2H_5), т. кип. 114°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5140. Ряд **IV** получен из соответствующих *м*-бром- и *о*-йодалкилбензолов переводом их в реактив Гриньяра и обработкой ацетоном (приведено R, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$): *м*-C_2H_5, 103/4, —, 1,5152; *м-изо*-C_3H_7, 98/1, 36,5, 1,5098; *м-трет*-C_4H_9, —, 88,5—89, —; *о*-C_2H_5, 90/1,5, —, 1,5251; *о-изо*-C_3H_7, —, 68,5—69, —. Попытка получить этим методом **IV** (R = *о-трет*-C_4H_9) была безуспешна. В атмосфере N_2 к 0,69 *г* Li-проволоки в 100 *мл* эфира постепенно добавляли р-р 0,05 моля *о-бром-трет* бутилбензола в 50 *мл* эфира, затем кипятили 3 часа при —75° и добавляли 0,05 моля ацетона в 20 *мл* эфира, выход **IV** (R = *о-трет*-C_4H_9) 1,3%, т. пл. 127,5—128° (возгонка при 100° и 1 *мм*).

XI. Определена скорость сольволиза α- и β-нафтилдиметилкарбинилхлоридов (**Va** и **Vб**) и α и β-нафтилмонометилкарбинилхлоридов (**VIa** и **VIб**). Ниже приведены относительная скорость при 25° (по сравнению с $C_6H_5C(CH_3)_2Cl$), $E_{акт}$ в *ккал моль*$^{-1}$, lg A, $\Delta H_{акт}$ в *ккал моль*$^{-1}$, $\Delta S_{акт}$ в энтр. ед. для р-ции **V** в 90 об.% водн. ацетоне: **Va**, 4,1, 19,8, 11,2, 19,2, —9,2; **Vб**, 4,0, 19,5, 11,0, 19,0, —10,0. Аналогично для **VI** в 80 об.% водн. ацетоне: **VIa**, 23, 21,7, 11,1, 21,3, —9,6; **VIб**, 9,0, 22,3, 11,1, 21,8, —9,4. Повышение скорости р-ции авторы объясняют способностью нафтильной группы больше стабилизировать систему при уменьшении электронной плотности в переходном состоянии (по сравнению с C_6H_5-группой). Теоретически ожидаемое значительное повышение скорости р-ции α-нафтилпроизводных сравнительно с β-производными найдено только для **VI**. В случае **V** значительные пространственные затруднения приводят к равенству скоростей р-ции **Va** и **Vб**. Взаимодействием CH_3MgBr с β-ацетонафтоном получен β-нафтилдиметилкарбинол, выход 71%, т. пл. 63—64,5°, который с HCl в CH_3Cl при 0° дал **Vб**, т. разл. 70°.

XII. Определена скорость сольволиза **I—III** (R = галоид) в 90 об.% водн. ацетоне (указаны R, относительная скорость при 25°, $E_{акт}$ lg A, $\Delta H_{акт}$, $\Delta S_{акт}$): H, 1,00, 19,5, 10,4, 18,8, —12,5; *о*-F, 0,0502, 20,9, 10,1, 20,3, —14,4; *о*-Cl, 0,00786, 23,0, 10,8, 20,3, —11,1; *о*-Br, 0,00606, 23,1, 10,8, 22,5, —11,1; *о*-J, 0,0110, 22,7, 10,8, 22,1, —11,4; *м*-F, 0,0251, 20,5, 9,5, 19,9, —17,0; *м*-Cl, 0,0156, 21,3, 9,9, 20,7, —15,1; *м*-Br, 0,0144, 22,1, 10,5, 21,5, —12,7; *м*-J, 0,0233, 20,8, 9,9, 20,2, —16,1; *n*-F, 2,14, 19,4, 10,6, 18,8, —11,7; *n*-Cl, 0,305, 20,0, 10,2, 19,5, —13,6; *n*-Br, 0,208, 19,9, 10,0, 19,2, —15,2; *n*-J, 0,244, 19,5, 9,8, 18,8, —16,0. Скорости р-ции для орто-, мета- и пара-замещ. **I — III** изменяются в порядке F > Cl > Br < J. Рассматривая полученные результаты с точки зрения влияния ИЭ и ЭС галоида с C=C-связью, авторы приходят к выводу, что в р-ции сольволиза мета-**I — III** преобладает ИЭ. Для пара-**I—III** ИЭ и ЭС имеют примерно равную величину, но противоположны по направлению. В случае орто-**I — III** ИЭ возрастает; кроме того, в промежуточном ионе карбония возникают пространственные затруднения, обусловленные взаимным расположением галоида и плоской диметилкарбинилгруппы. **I—III** получены действием сухой HCl на **IV**, которые синтезированы р-цией метиловых или этиловых эфиров галоидбензойных к-т с CH_3MgBr. Ниже для **IV** указаны R, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$: *о*-F, 74,8/8, 29—30, —; *м*-F, 87/7, —, 1,4995; *n*-F, 86/8,2, 37,8, —; *о*-Cl, 79,2/2,2, 23,7, 1,5416; *м*-Cl, 88,0/2,2, —, 1,5370; *n*-Cl, 92,5/3, 43,3, —; *о*-Br, 112/5,2, —, 1,5634; *м*-Br, 104,5/3,2, —, 1,5602; *n*-Br, —, 45,6, —; *о*-J, 121/5,5, —, 1,6017; *м*-J, —, 59—61, —; *n*-J, —, 57—57,5, —.

XIII. Измерены константы скорости сольволиза *о*-, *м*- и *n*-$CH_3OC_6H_4C(CH_3)_2Cl$ (**VIIa — в**) и *м*- и *n*-$NO_2C_6H_4$-$C(CH_3)_2Cl$ (**VIIIa, б**) в водн. ацетоне и из полученных данных экстраполяцией вычислена константа скорости в 90 об.% водн. ацетоне при 25°. Ниже указаны относительная скорость (по сравнению с C_6H_5C-$(CH_3)_2Cl$), $E_{акт}$, lg A, $\Delta H_{акт}$, $\Delta S_{акт}$: **VIIa**, 105, 15,5, 8,53, 15,0, —21,2; **VIIб**, 0,610, 20,4, 10,9, 19,9, —11,1; **VIIв**, 33,60, 13,4, 8,52, 12,9, —21,1; **VIIIa**, 0,000871, 21,5, 11,1, 21,0, —10,0; **VIIIб**, 0,000257, 22,5, 11,2, 21,9, —9,3. Резкое повышение скорости р-ции для **VIIв** авторы объясняют резонансной стабилизацией промежуточного иона карбония, оценивая величину энергии резонанса 5,1 *ккал/моль*. Нитрогруппа, как сильно электроноакцепторный заместитель, вызывает значительное уменьшение скорости р-ции. **VII** и **VIII** получены действием HCl на **IV** или $RC_6H_4C(CH_3)=CH_2$ (**IX**), но вследствие малой стойкости в чистом виде выделены не были. **IX** (R = *м*-CH_3O) синтезирован р-цией *м*-$CH_3OC_6H_4COOC_2H_5$ (**X**) с CH_3MgJ, выход 78%, т. пл. 34—35° (из петр. эф.). Аналогичная обработка *о*- и *n*-**X** дала **IX** (R = *о*-CH_3O), выход 53%, т. кип. 56,5—57°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5340, и **IX** (R = *n*-CH_3O), выход 45%, т. кип. 99,5—101°/4,5 *мм*, т. пл. 33,0—33,8°. Р-цией *м*-нитрокумола с N-бромсукцинимидом и перекисью бензоила в CCl_4 получен **IX** (R = *м*-NO_2), выход 60%, т. кип. 95—100°/*мм*, $n^{20}D$ 1,5703. Г. Балуева

68711. Кинетические исследования в области производных полициклических ароматических соединений. V. Реакции сольволиза хлорметилпроизводных ароматических углеводородов с конденсированными ядрами. Фиренс, Беркович (Études cinetiques dans le domaine des dérivés polycycliques aromatiques. V. Réactions de solvolyse de dérivés chlorométhylés d'hydrocarbures polycycliques aromatiques condensés. Fierens P. J. C., Berkowitch J.), Tetrahedron, 1957, 1, № 1/2, 129—144 (франц.)

Изучен сольволиз бензилхлорида, 1-хлорметилнафталина, 3- и 9-хлорметилфенантренов, 9-хлорметилантрацена и 10-хлорметил-1,2-бензантрацена в смесях воды и диоксана различного состава. Определены значения констант скорости р-ции, энергии активации и предэкспоненциального фактора. Подробно рассмотрено влияние строения ароматич. радикала на скорость р-ции и эффект сольватации и показано, что полученные данные соответствуют ур-ниям (РЖХим, 1956, 71187) для корреляции скоростей сольволиза р-ций, идущих по механизму S_N1. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 22797. Г. Балуева

68712. Интерпретация кинетики сольволиза *транс*-2-хлорциклопентанолов и циклогексанолов. Муссерон, Жюльен, Бодо (Interprétation des cinétiques de solvolyse de chloro-2 cyclopentanols et cyclohexanols *trans*. Mousseron Max, Julien Jean, Bodot Hubert), C. r. Acad. sci., 1956, 243, № 25, 2077—2079 (франц.)

Кинетика сольволиза *транс*-2-хлороциклоалканолов (I) в *транс*-гликоли (II) выражается сложным ур-нием

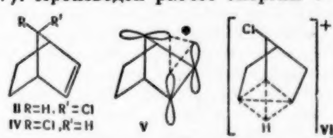
(Bull. Soc. Chim., 1946, 610; РЖХим, 1955, 16222), что объясняется протеканием р-ции через стадию окиси (III). Этот механизм подтверждается анализом кинетич. системы $I \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} III \overset{v_3}{\rightarrow} II$. Реакция следует первому порядку относительно I, если v_2 значительно меньше v_3 ($v_3 \geqslant 10\ v_2$). Это имеет место при $[Cl^-] \leqslant {}^1/_{10}\ k_2/k_3$, что при $[I]_0 \sim 0{,}2\ M$ справедливо только в начале р-ции (4—5%) или при [I] 0,005 *M*. Для полной р-ции применима приближенная ф-ла $d[Cl^-]/dt = k_1([I]_0 - [Cl^-])/1 + k_2/k_3[Cl^-]$. Ур-ние становится ур-нием первого порядка при $k_2/k_3[Cl^-] \ll 1$. Дополнительным подтверждением промежуточного образования окиси является уменьшение значения k_3 при прибавлении большого кол-ва Cl^- в связи с изменением отношения $k_2 : k_3$. Это значение получено опытным путем из относительных кол-в I и II; оно зависит от строения III и от содержания воды в р-рителе (диоксане). Из-за малого значения отношения констант скоростей прибавление Cl^- в случае *транс*-1-метил-2-хлорциклогексанола незначительно влияет на скорость р-ции. Так как разность между полярностями I и III (исчезновение зарядов) больше, чем между I и II (дисперсия зарядов), значение k_2/k_3 в соответствии с опытом растет с уменьшением полярности р-рителя (с уменьшением кол-ва воды в диоксане). В случае асимметрич. I р-ция может привести к изомерам I, что осложняет кинетич. отношения. Г. Пек

68713. Механизм реакции и структурные влияния в сольволизе *транс*-2-хлорцикланолов. Муссерон, Жюльен, Бодо (Mécanismes et influences structurelles dans la solvolyse de chloro-2 cyclanols trans. Mousseron Max, Jullien Jean, Bodot Hubert), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 1, 87—88 (франц.)

Возможны два механизма медленных стадий р-ций сольволиза *транс*-2-хлорциклоалканолов (см. пред. реф.): 1) медленная ионизация(S_N1), а затем быстрое образование окиси, или 2) медленное образование окиси с участием гидроксила в отщеплении хлора (S_N1). Авторы считают механизм (2) более вероятным. На основании сравнения скорости гидролиза хлорциклоалканов и 1-хлорциклоалканолов-2 механизм S_N1 приводил бы к значительно большему замедлению сольволиза при вступлении группы OH в положение 2, чем это наблюдается. Допущение механизма S_N1 объясняет факт, что в менее ионизирующем р-рителе (смесь вода-диоксан, с меньшим содержанием воды) в соответствии с частичным полярным характером переходного состояния р-ция идет медленнее. Отношение $k^\circ_{50}/k^\circ_{20}$ близко для незамещ. C_6 и C_5 хлоргидринов и почти совпадает в случае их метилпроизводных. Оно зависит главным образом от того, является ли спирт вторичным или третичным, но не от числа атомов C в цикле. Третичные спирты реагируют значительно быстрее, чем вторичные, вероятно, в связи с их большей основностью. Скорости р-ции C_5 во всех случаях выше C_6. В силу геометрии молекул участие OH в р-ции менее выражено в случае C_5, чем C_6. Г. Пек

68714. Сольволиз некоторых производных 7-хлорнорборнана. Вудс, Карбони, Робертс (Solvolytic reactivities of some 7-chloronorbornane derivatives. Woods William G., Carboni Rudolph A., Roberts John D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5653—5657 (англ.)

Хлор в 7-хлорнорборнане (I), в его насыщ. производных и в *син*-7-хлорборнене (II) не подвергается сольволизу в условиях, когда *экзо*-норборнилхлорид (III) и циклопентилхлорид легко сольволизуются. Напротив, *анти*-7-хлорнорборнен (IV) является весьма реакционноспособным и сольволизуется в 56 раз быстрее, чем III, и в 7 раз быстрее, чем α-металлилхлорид (в 80%-ном сп. при 99,7°). Авторы предполагают, что сольволиз IV, по-видимому, облегчается образованием промежуточного карбокатионного переходного состояния — «бисгомоциклопропенильного» катиона (V). Произведен расчет энергии V по методу



ЛКАО; максим. энергия стабилизации ≈ 10,5 *ккал/моль* и больше, чем энергия гомоаллильного катиона. Причиной очень низкой реакционной способности I и II, по мнению авторов, могут быть стерич. препятствия при гиперконъюгации. Однако *син*-7-хлор-*экзо*-норборнил-*п*-толуолсульфонат сольволизуется в CH_3COOH при 78° в 1,25 раза быстрее, чем *анти*-изомер. Оба изомера реагируют приблизительно в 280 раз медленнее, чем *экзо*-норборнил-*п*-толуолсульфонат при 25°. Авторы объясняют это явление промежуточным образованием иона (VI). Изучен также сольволиз *син*- и *анти*-7-хлор *экзо*-норборнеола и их метиловых эфиров. Метиловый эфир *син*-7-хлор-*экзо*-норборнеола (VII) получен при добавлении NaOH к р-ру *син*-7-хлор-*экзо*-норборнеола в абс. эфире. После перемешивания в течение 6 час. при ~20° добавляется CH_3J и смесь перемешивается при нагревании еще 12 час. После фильтрования и отгонки эфира перегоняется VII (выход 75%, т. кип. 83—87°, $n^{25}D$ 1,4890). Р. Кудрявцев

68715. Стерический и резонансный эффект в *трет*-бутил- и *изо*-бутилфенолах. Боуман, Стивенс, Болдуин (Steric and resonance effects in the *t*-butyl and isobutylphenols. Bowman Robert S., Stevens Donald R., Baldwin W. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 87—92 (англ.)

Изучена кинетика пиролиза *о*-*трет*-бутилфенола (I), *м*-*трет*-бутилфенола (II), *п*-*трет*-бутилфенола (III), *о*-изобутилфенола (IV), *м*-изобутилфенола (V) и *п*-изобутилфенола (VI), а также для сравнения изобутилбензола (VII), *трет*-бутилбензола (VIII), изобутилфенилового эфира (IX) и *трет*-бутилфенилового эфира (X) (статич. система, пирексовый сосуд, 420°). Скорость распада измерялась по давлению, газообразные продукты анализировались масс-спектроскопически. При начальном 20—30%-ном увеличении давления разложение I идет по первому порядку. $E_{акт}$ пиролиза I 58,4 *ккал/моль*. Стабильность изученных соединений уменьшается в ряду II > VIII > III > VII > > V > VI > I > IV > IX > X и в ряду *м* > *п* > *о*. Стерич. «орто»-эффект наиболее четко наблюдается у I и IV, проявляясь в бо́льшей скорости диссоциации и большем выходе C_3H_6 по сравнению с мета- и пара-изомерами. Эффект резонансной поляризации фенола проявляется в бо́льшей скорости диссоциации пара-изомеров и бо́льших выходах изобутана (из III) и пропана (из VI) по сравнению с их мета-изомерами. При этом предполагается, что распад начинается с отщепления H· или CH_3· от алкильной группы. Изучение ИК-спектров 0,01, 0,1 и 1 *M* р-ров I, II, III, IV, V и VI в CCl_4 показывает, что если мета- и пара-изомеры образуют прочные водородные связи, то в случае I и IV громоздкие алкильные группы в орто-положении сильно ослабляют способность к образованию водородных связей. Синтез изученных в-в осуществлен следующим образом. Прямым алкилированием газообразным изобутиленом из C_6H_6 получен VIII (катали-

затор $BF_3 \cdot H_2O$; т. кип. 168,8°/741 *мм*, n^{20} 1,4880); из C_6H_5OH синтезированы **III** (с 5 вес.% конц. H_2SO_4 при 70°; т. пл. 48,0°, т. кип. 130,0°/20 *мм*, т. пл. 100,0°; ацетат, т. пл. 96,5°), **I** (с 0,1%-ной H_2SO_4, при 40—45°; т. кип. 113,0°/20 *мм*, ацетат, т. пл. 148,0°) и **X** (с разб. H_2SO_4, в эф. при 10°; т. кип. 93,0°/20 *мм*, n^{20} 1,4929). **II** (т. пл. 43,0°, т. кип. 129,5°/20 *мм*; ацетат, т. пл. 116,5°) синтезирован из **VIII** по аналогии с синтезом *м-н*-бутилфенола (Read, Mullin, J. Amer. Chem. Soc., 1928, **50**, 1763), причем *п*-нитробутилфенол восстановлен в *п*-бутиланилин H_2 над Pd/C. Из фенилового эфира изомасляной к-ты перегруппировкой Фриса получены *о*- и *п*-оксиизобутирофеноны, которые восстановлением по Клемменсену превращены в **IV** (т. кип. 116,5°/20 *мм*; ацетат, т. пл. 96,5°) и **VI** (т. кип. 131,0°/20 *мм*; ацетат т. пл. 109.5°). Восстановлением изобутирофенона (**XI**) получен **VII**, т. кип. 67,5°/20 *мм*, n^{20} 1,4854. Из изобутилбромида и C_6H_5ONa синтезирован **IX**, т. кип. 80,0°/20 *мм*, n^{20} 1,4869. **V** синтезирован в 4 стадии: нитрованием **XI** дымящей HNO_3 в р-ре $(CH_3CO)_2O$ при 0° получен *м*-нитроизобутирофенон (**XII**) (выход 60—70%, т. пл. 37°). Восстановлением H_2 над Pd/C в лед. CH_3CO_2H **XII** превращен в *м*-аминоизобутирофенон, который подвергнут (без выделения) диазотированию и гидролизу HCl, при этом получен *м*-оксиизобутирофенон (выход 19%; семикарбазон т. пл. 188°), из которого восстановлением по Хуан-Минлону получен **V**, выход 82%, т. кип. 129,5°/20 *мм*; ацетат, т. пл. 90,5°.

В. Антоновский

68716. **Влияние молекулярного объема и строения на пиролиз эфиров. Смит, Уэцел** (The effect of molecular size and structure on the pyrolysis of esters. Smith Grant Gill, Wezzel William H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 875—879 (англ.)

Влияние мол. объема заместителей на пиролиз сложных эфиров исследовано на примерах циклогексиловых эфиров муравьиной к-ты и ее гомологов до декановой включительно. Найдено, что т-ра пиролиза с повышением мол. веса эфира понижается по зигзагообразной кривой, так что эфиры с четным числом С-атомов в ацильной группе показывают большую стабильность, чем с нечетным. Мета- и пара-отрицательно замещ. циклогексилбензойные эфиры пиролизуются легче, чем алифатич. и циклогексилбензойный эфир, причем т-ра пиролиза тем ниже, чем больше сила к-ты, образующей эфир. Отклонение от этого дают орто-замещ. эфиры, так Cl в орто-положении стабилизует эфиры в отношении пиролиза. Показана связь т-ры пиролиза с волновым числом ИК-спектра для О—С-связи эфира; т-ра пиролиза выше для тех эфиров, которые имеют большее волновое число.

А. Курсанова

68717. **Получение диенов путем пиролиза циклических соединений. III. Кинетика расщепления циклогексена и ацетата циклогексанола. Краус, Babрушка, Бажант** (Diene durch Pyrolyse von cyclischen Verbindungen. III. Die Kinetik der Spaltung von Cyclohexen und Cyclohexylacetat. Kraus M., Vavruška M., Bažant V.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 484—488 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 15216.

68718. **Реакция дифенилметана с серой. VI. Пиролиз дибензгидрилдисульфида. VII. Пиролиз дибензгидрилтетрасульфида. Цуруги, Накабаяси. VIII. Пиролиз тиобензофенона. Цуруги, Яманака. IX. Реакция между тетрафенилэтаном и серой. X. Кинетика выделения сероводорода. Цуруги** (ジフエニルメタンとイオウとの反應. 第6報. ジベンズヒドリル二硫化物の熱分解. 第7報. ジベンズヒドリル. 四硫化物の熱分解. 釖實夫, 中林武重. 第8報. チオベンゾフエノンの熱分解. 釖實夫, 山中敏裕. 第9報. テトラフエニルエタンとイオウとの反應. 第報. 硫化水素發生の動力學. 釖 實夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 4, 578—582, 583—586, 586—589, 589—591; № 11, 1716—1720 (японск.)

VI. Для выяснения механизма р-ции дифенилметана (**I**) с S проведен пиролиз одного из продуктов р-ции — дибензгидрилдисульфида (**II**) без добавок или в присутствии 2 молей **I** или 4 молей S при 180° и 220°. В продуктах пиролиза **II** найдены H_2S, тиобензофенон (**III**), тетрафенилэтан (**IV**), тетрафенилэтилен (**V**), дибензгидрилмоносульфид (**VI**) (только при 180°), дибензгидрилполисульфид (**VII**), **I** и S. Кол-ва **I**, **III**—**V** и **VII** увеличиваются с возрастанием т-ры. Аналогичные продукты пиролиза (кроме **VI**) обнаружены при проведении пиролиза в присутствии **I**. В этом случае кол-ва **III**, **V**, H_2S и S увеличиваются с ростом т-ры, кол-во **VII** почти не изменяется, а кол-во **IV** уменьшается. При пиролизе в присутствии S **IV** не образуется вовсе, при 180° не образуется также **V**. Кол-ва **III** и **I** возрастают с увеличением т-ры, а кол-во **VII** уменьшается. На основании полученных результатов и литературных данных обсужден возможный механизм р-ции пиролиза. $(C_6H_5)_2C\cdot H$, $\cdot S_2\cdot$, $(C_6H_5)_2CHS\cdot$ получаются по схемам: $\mathbf{II} \rightarrow (C_6H_5)_2\dot{C}H + \dot{S}SCH(C_6H_5)_2$; $(C_6H_5)_2CHSS^{\cdot} \rightarrow C_6H_5\dot{C}H + \cdot S_2\cdot$. Распад **II** под влиянием свободных радикалов по схеме: $R'\cdot + \mathbf{II} \rightarrow R'H + (C_6H_5)_2\dot{C} - S \div SCH(C_6H_5)_2$; $(C_6H_5)_2\dot{C} - S \div SCH(C_6H_5)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2C = S + \cdot SCH(C_6H_5)_2$ подтвержден проведением пиролиза **II** (180°, 2 часа) в присутствии эквимолярного кол-ва 2,2′-дибензотиазолиндисульфида, который легко распадается (см. схему 1).

$$C_6H_4\left\langle{}^{N}_{S}\right\rangle C-S-S-C\left\langle{}^{N}_{S}\right\rangle C_6H_4 \rightleftharpoons 2C_6H_4\left\langle{}^{N}_{S}\right\rangle C-S\cdot \quad (1)$$

При этом получены H_2S, **III**, S, небольшие кол-ва **V** и **VII**, а также 2-меркаптобензотиазол. Бензгидрол нагревают 1 час при 120—140° с $CS(NH_2)_2 \cdot HCl$, на другой день измельчают массу и обрабатывают конц. NaOH, C_6H_6 извлекают тиобензгидрол (**IX**), выход 60%, т. кип. 98—99°/0,03 *мм*; действие на **IX** дифенилбромметана в C_6H_6 приводит к **VI**, т. пл. 66,5°. **IX** обрабатывают р-ром йода в спирте и получают **II**, т. пл. 152°.

VII. Пиролиз дибензгидрилтетрасульфида (**X**) при 180° или 220° приводит к H_2S, S, **I**, **III**, **V** и **VII**. Кол-ва H_2S, **III**, **VII** уменьшаются с ростом т-ры, а кол-ва **IV**, **V**, **I** и S возрастают с повышением т-ры пиролиза. На основании полученных данных обсужден механизм пиролиза **X** и образования основных продуктов р-ции. Приведены кривые УФ-поглощения для **II**, **VI** и **X**. **X** получен добавлением к **IX** в CS_2 10%-ного р-ра S_2Cl_2 в CS_2 (соотношение **IX** : S_2Cl_2 = 2,3 : 1) в токе N_2 с последующим перемешиванием в течение 4 час.

VIII Проведен пиролиз **III** без добавок и в присутствии **I** в различных соотношениях (1 : 1 и 1 : 19, 1 : 23) при 180° и 220°. Пиролиз **III** без добавок дает **V** и S, кол-ва которых увеличиваются с ростом т-ры (при 220° пиролиз **III** проходил нацело.) Пиролиз **III** в присутствии **I** приводит к H_2S, **IV**, **V**, **VII** и S. Кол-ва H_2S, **IV** и **V** возрастают при увеличении т-ры, причем кол-ва H_2S и **IV** увеличиваются также при возрастании соотношения **III** : **I**, а кол-во **V** сильно уменьшается с возрастанием отношения **III** : **I**. Кол-ва **VII** уменьшаются с ростом т-ры, но увеличиваются с ростом соотношения **III** : **I**. При больших соотношениях **III** : **I** S не образуется вовсе. Обсуждается механизм пиролиза. На основании настоящего и предыдущего сообщений установлено, что р-ция между **I** и S при низких т-рах (180°) является р-цией сульфурирования и приводит в основном к **VII** и **III**; за счет пиролиза **III** образуются **V** и другие продукты. При высоких т-рах (220°) основной р-цией между **I** и S является дегидрирование.

IX. Р-ция между эквимолярными кол-вами **IV** и S при 220° приводит к образованию в качестве основного продукта **III**, одновременно за 4 часа получаются (в порядке уменьшения кол-в): **V**, H_2S и ничтожные кол-ва **VII** и **I** или за 10 час. **I**, **V**, H_2S и **VII**. Таким образом, в отличие от р-ции между **I** и S при высоких т-рах, р-ция между **XI** и **I** не дает продуктов дегидрирования. Л. Яновская

X. Изучена кинетика выделения H_2S при р-ции дифенилметана с S, присоединения S к *трет*-ароматич. аминам и влияние света на подобные р-ции. Первая из этих р-ций (исследована при 160°, 180° и 200°) протекает по следующему пути: $S_8 \xrightarrow{k_1} \cdot S_x^{\cdot}$; $(C_6H_5)_2CH_2 + \cdot S_x^{\cdot} \xrightarrow{k_2} (C_6H_5)_2CH\cdot + HS_x^{\cdot}$; $HS_x^{\cdot} \xrightarrow{k_3} HS\cdot + \cdot S\cdot_{x-1}$; $(C_6H_5)_2CH_2 + HS\cdot \xrightarrow{k_4} (C_6H_5)_2CH\cdot + H_2S$; $(C_6H_5)_2CH\cdot + \cdot S_x^{\cdot} \xrightarrow{k_5} (C_6H_5)_2CHS_x^{\cdot}$; $(C_6H_5)_2CHS_x\cdot \xrightarrow{k_6} (C_6H_5)_2C = S + HS_{x-1}^{\cdot}$; $2(C_6H_5)_2CHS_x^{\cdot} \xrightarrow{k_7} (C_6H_5)_2CHS_{2x}CH(C_6H_5)_2$. При низких т-рах: $[\cdot S\cdot] = \frac{k_1[S_8]}{2k_2[(C_6H_5)_2CH_2]}$, $[(C_6H_5)_2CHS_x^{\cdot}] = \sqrt{k_1S_8/k_7}$; $d[H_2S]\,dt = k_4[(C_6H_5)_2CH_2] \times [H_2S] = k_3[HS_x^{\cdot}] = k_2[(C_6H_5)_2CH_2][\cdot S\cdot] + k_6[DS\cdot] = k/_2 \cdot [S_8] + k_6\sqrt{k_1/k_7}\,[S_8]^{1/2}$, при высоких: $V = k_6\sqrt{k_1/k_7}\,[S_8]^{1/2}$. Приведены ур-ния для второй р-ции. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 66082. Н. Швецов.

68719. Радикальное замещение в ароматическом ядре. Д е р м е р, Э д м и с о н (Radical substitution in aromatic nucle. D e r m e r O. C., E d m i s o n M. T.), Chem. Revs, 1957, 57, № 1, 77—122 (англ.)

Обзор. Библ. 417 назв.

68720. Реакция хлорбензола с метильными радикалами. Б е к у и т, У о т е р с (The reaction of chlorobenzene with methyl radicals. B e c k w i t h A. L. J., W a t e r s W i l l i a m A.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1665—1668 (англ.)

Изучение продуктов р-ции радикалов $CH_3^{\cdot}$, полученных при термич. разложении ди-*трет*-бутилперекиси в C_6H_5Cl (**I**) (РЖХим, 1956, 77937), показало, что CH_3 вначале присоединяется к **I**, образуя радикалы (**II**) (или изомерные), которые димеризуются в (**III**) и далее дегидрогенизуются в 3,3′-дихлор-4,4′-диметилдифенил (**IV**), небольшие кол-ва которого были выделены из продуктов р-ции. Частично **II** дегидрогенизуется в хлортолуолы, в том числе в пара-изомер, выделенные с помощью парофазной хроматографии. Отсутствие ксилолов показывает, что радикалы **II** не реагируют далее с $CH_3^{\cdot}$. Полученные результаты рассматриваются, как подтверждение положения, что гомолитич. ароматич. замещение происходит через стадию присоединения радикала. Сопоставление с литературными данными показывает отсутствие существенной разницы в поведении $CH_3^{\cdot}$ и фенильных радикалов. Для сравнения с продуктами р-ции синтезированы: 2-хлор-4-йодтолуол (**V**) — из 3-хлор-4-метиланилина и KJ через диазосоединение; т. кип. 123—124°/20 *мм*, т. пл. 22°. Нагреванием **V** над Cu при 220° в течение 1 часа получен **IV**, выход 90%, т. пл. 92°. 1,2-ди-(*п*-хлорфенил)-пропанол-2 (**VI**) получен из *п*-хлорацетофенона и 4-хлорбензилмагнийхлорида, выход 83%, т. пл. 75°. 1,2-ди-(*п*-хлорфенил)-пропен получен дегидратацией **VI** серной к-той, т. пл. 110° (из сп.). 1-(*п*-хлорфенил)-этилхлорид (**VII**) получен восстановлением *п*-хлорацетофенона $LiAlH_4$ с последующей обработкой PCl_5, т. кип. 58—60°/0,9 *мм*. 1,2-ди-(*п*-хлорфенил)-пропан получен взаимодействием р-ра **VII** с Mg-органич. соединением из **VII**, выход 60%, т. пл. 69° (из CH_3OH). 4,4′-дихлордибензил получен кипячением 82 *г* *п*-хлортолуола и ди-*трет*-бутилперекиси (22 часа), выход 4,1 *г*, т. кип. 120°/0,2 *мм*, т. пл. 102°. В. Антоновский

68721. Относительное стабилизирующее влияние заместителей на свободные алкильные радикалы. Часть II. Присоединение алифатических альдегидов к β,β-диметилакриловой кислоте и ее производным. Х у а н (The relative stabilising influences of substituents on free alkyl radicals. Part II. The addition of aliphatic aldehydes to ββ-dimethylacrylic acid and its derivatives. H u a n g R. L.), J. Chem. Soc., 1957, March., 1342—1348 (англ.)

Изучено присоединение альдегидов RCHO ($R = C_3H_7$ и *н*-C_6H_{13}) в присутствии перекиси бензоила к β,β-диметилакриловой к-те, ее этиловому эфиру и нитрилу. $(CH_3)_2C{=}CHX + RCHO \rightarrow (CH_3)_2C(COR)CH_2X$ (**I**) + $(CH_3)_2CHCH(COR)X$ (**II**). Колич. отношения изомеров **I** : **II** при $X = COC_2H_5$, $COOC_2H_5$, COOH, CN равны 10 : 1, 3 : 1, 3 : 1, ∞ : 1 соответственно, откуда следует, что стабилизующие влияния групп X при образовании промежуточных радикалов $(CH_3)_2C(COR)\dot{C}HX$ и $(CH_3)_2\dot{C}CH(COR)X$ имеют следующий порядок $CN \approx CO > COOC_2H_5 \approx COOH$. Согласно с этими и ранее изложенными данными (см. часть I, РЖХим, 1957, 22816) построен ряд сравнительной стабилизующей способности: $C_6H_5 > CN \approx CO > COOC_2H_5 \approx COOH > CH_3$. Эти соотношения дополнительно подтверждены опытами. При присоединении $C_6H_{13}CHO$ к $CH_3COCH{=}CHCOOC_2H_5$ получен $CH_3COCH_2CH(COC_6H_{13})\cdot COOC_2H_5$, так как стабилизующее влияние $CO > COOC_2H_5$. Продукт присоединения CCl_3Br к $C_6H_5CH{=}CHCOCH_3$ имеет строение $C_6H_5CHBrCH(CCl_3)COCH_3$ вследствие преобладания стабилизующего влияния C_6H_5 над влиянием CO и по той же причине бромирование β-фенилпропионовой к-ты действием N-сукцинимида происходит в β-положении. А. Курсанова

68722. N,N-*бис*-трифторметилгидроксиламин, строение димера трифторнитрозометана и направление присоединения свободных радикалов к нитрозогруппе. Х а с е л ь д и н е, М а т т и н с о н (N,N-bistrifluoromethyl hydroxylamine, the structure of trifluoronitrosomethane dimer, and the direction of free radical addition to a nitroso-group. H a s z e l d i n e R. N., M a t t i n s o n B. J. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 3, 81—82 (англ.)

Подтверждены хим. данные спектрального анализа (РЖХим, 1957, 56793), согласно которым получаемый из трифторнитрозометана (**I**) под воздействием УФ-света оранжево-красный димер является *о*-нитрозо-*бис*-трифторметилгидроксиламином, $(CF_3)_2NONO$ (**II**), а не изомерным $CF_3ON(CF_3)NO$. Взаимодействием димера с CH_3OH (при непрерывном удалении из реакционной смеси метилнитрита) или 50%-ной HCl (и разложении образующегося NOCl с помощью Hg) получен с хорошим выходом $(CF_3)_2NOH$ (**III**), т. кип. 32,5°, реагирующий с PCl_5 по схеме: **III** + $PCl_5 \rightarrow (CF_3)_2NCl + POCl_3 + HCl$; $(CF_3)_2NCl + HCl \rightarrow (CF_3)_2NH + Cl_2$. Образование из **I** димера строения **II** объясняется следующим механизмом р-ции: **I** $\rightarrow CF_3^{\cdot} + NO$; $CF_3\cdot +$ **I** $\rightarrow (CF_3)_2NO\cdot$; $(CF_3)_2NO\cdot +$ **I** $\rightarrow$ **II** $+ CF_3^{\cdot} \rightarrow$ и т. д. или $(CF_3)_2NO\cdot + NO \rightarrow$ **II**. Отсюда вытекает, что свободный радикал скорее атакует азот группы N=O, чем кислород. Е. Зильберман

68723. Дегидрирование фенолов. М ю л л е р, Л е й, Ш л е х т е (Zur Dehydrierung von Phenolen. M ü l-

ler Eugen, Ley K., Schlechte G.), Angew. Chem., 1957, 69, № 6, 204 (нем.)

Обесцвечивание окрашенных р-ров ароксилов (I) при обработке их фенолами (II) или замещ. II (молярное соотношение I : II = 2 : 1) объясняется дегидрированием II действием свободных радикалов I с образованием хиноловых эфиров (III) и фенолов по схеме: 2RO· + R′OH → ROH + O = ROR′ III. III подвергаются термич. разложению, давая ароксил, родственный исходному (красное или голубое окрашивание). При р-ции моно-, ди- или три-*трет*-бутилированных фенолов с β-нафтолом III выделены и идентифицированы по хим. свойствам, т-рам плавления, ИК-спектрам. Полученными данными можно объяснить ингибиторное действие ароксилов при полимеризации и антиоксидантное действие полученных из ароксилов фенолов. В. Якерсон

68724. **Окисление спиртов. Кеннер** (Oxidation of alcohol. Kenner J.), Nature, 1957, 179, № 4551, 142—143 (англ.)

На основании ряда литературных данных по фотохим. окислению спиртов (ср. РЖХим, 1955, 34339, 54698) отвергается механизм окисления Габер — Вильштеттера (Ber., 1931, 64, 2844), включающий непосредственный отрыв водорода. Инициирование окисления антрахиноном и его 2 : 6-дисульфонатом натрия объясняется действием образующихся при фотохим. возбуждении ароматич. бирадикалов. Молекула спирта приближается перпендикулярно плоскости бирадикала и образует переходное состояние типа *A*, которое в присутствии O_2 может разлагаться двумя путями: либо с образованием семихинона, CH_3CHO, HO_2· и H^+, либо семихинона, $CH_3CH(OH)OO$· и H^+. В. А.

68725. **Кинетика и механизм жидкофазного окисления дибензила и дициклогексилэтана. Сергиенко С. Р., Черняк Н. Я.,** Докл. АН СССР, 1957, 113, № 2, 351—354

Изучена кинетика окисления дибензила (I) при 110—150° и дициклогексилэтана (II) при 110—140°. На основании опытов с добавками продуктов р-ции (моногидроперекиси I (III), бензальдегида, бензилового сп. и смолистых продуктов окисления (СП)) и хода кинетич. кривых показано, что III является первичным продуктом окисления I и обусловливает автокаталитич. характер процесса. Торможение р-ции связано с накоплением СП. Предложена схема радикально-цепного механизма окисления I. В случае II торможение р-ции не связано с ингибирующим действием продуктов окисления, нерастворимых в II. Энергия активации начала процесса окисления для I и II равна 29 и 30,7 *ккал/моль* соответственно. В. А.

68726. **Аутоокисление этилциклогексана. Гофман, Бурд** (The autoxidation of ethylcyclohexane. Hoffman Joseph, Boord Cecil E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 4973—4974 (англ.)

С целью изучения сравнительной реакционноспособности Н-атомов этилциклогексана (I) исследовано окисление I O_2 при 120°. Через 30 час. после начала окисления началось выделение CH_3CHO, а через 48 час. продукт р-ции содержал смесь к-т и кетонов, из которой выделены уксусная, адипиновая, валериановая к-ты, циклогексанон (II) (выход 12%), метилциклогексилкетон (20%), 2-этилциклогексанон (31%), 3-этилциклогексанон (32%) и 4-этилциклогексанон (5%). Сравнительная реакционная способность вторичных Н-атомов I $C^{\delta}H_2C^{в}H_2C^{г}H_2C^{в}H_2C^{б}H_2CH$-$C^{a}H_2CH_3$ составляет: *a* 4,0; *б* 3,1; *в* 3,2; *г* 1. В другом опыте I был окислен до ~ 1%-ного содержания гидроперекисей, затем смесь восстановлена $LiAlH_4$ и с помощью ИК-спектров установлены относительные кол-ва образовавшихся спиртов: 1-этилциклогексанола (33,5%), 1-циклогексилэтанола (18,5%), 2-этилциклогексанола (19,5%), 3-этилциклогексанола (23,0%), 4-этилциклогексанола (5,5%). Отсюда относительная реакционноспособность вторичных Н-атомов I равна: *а* 3,4; *б* 1,8; *в* 2,1; *г* 1, а средняя реакционная способность вторичных Н-атомов относится к реакционной способности третичного Н-атома, как 1 : 6. Вследствие тенденции гидроперекиси, образовавшейся у Н-атомов *а*, к расщеплению с образованием CH_3CHO и радикала C_6H_{11} активность атомов *а* должна быть выше найденной. Аналогично активность третичного Н-атома также должна быть выше вследствие тенденции соответствующей гидроперекиси к расщеплению с образованием II и радикала C_2H_5. В. Андреев

68727. **Изотопы в органической химии. Вейганд** (Isotope in der organischen Chemie. Weygand Friedrich), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 6, 169—176 (нем.)

Обзорный доклад. Библ. 18 назв.

68728 К. **Органическая химия. Изд. 2-е. Тьолле** (La chimie organique. 2e éd. Tiollais René. Paris. Presses univ. France, 1956, 136 p., ill., 153 fr.) (франц.)

68729 К. **Органическая химия. Изд. 3-е. Бахл** (Organic chemistry. 3rd ed. Bahl Bhim Sen. Chand, 1956, 12 Rs) (англ.)

68730 К. **Учебник органической химии. Изд. 5-е. Смит** (Lärobok i organisk kemi. 5. uppl. Smith Lennart. Stockholm, Svensk bokförl. (Bonnier), 1956, X, 350 s., ill., 18 kr.) (шведск.)

68731 К. **Элементарный курс органической химии. Т. I. Изд. 4-е. Неницеску** (Tratat elementar de chimie organică. Vol. 1. Ed. 4-a. Nenițescu Costin D. Bucureşti, Ed. tehn., 1956, 756 p., il., 32,20 lei) (рум.)

68732 К. **Активные промежуточные продукты в органической химии. Лефлер** (The reactive intermediates of organic hemistry. Leffler John E. New York — London, Interscience, 1956, IX, 275 pp., ill. 45 sh.) (англ.)

68733 К. **Искусство органической химии. Джонсон** (The art of organic chemistry. Johnson Alan Woodworth. Nottingham, University, 1957, 20 pp., 1 sh. 6 d) (англ.)

68734 Д. **Исследование кинетики и последовательности гидрирования связей в функциональных группах некоторых перекисных соединений. Никифорова Н. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1957

68735 Д. **К вопросу о передаче электронных влияний в ряду 2-арилзамещенных бензимидазола. Захарова Н. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957

См. также: Строение органич. соед. 68149, 68153, 68154, 68180, 68206, 68217. Реакционная способность 68216. Механизмы и кинетика р-ций. **см. раздел *Кинетика* и рефераты:** 68154, 68157—68159; 23236Бх

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, И. Ф. Луценко, Л. А. Хейфиц*

68736. **Успехи электросинтеза в органической химии. Изгарышев Н. А., Фиошин М. Я.** (Progresele sintezei electrochimice în chimia organică. Izgari-

şev N. A., Fioşin M. I.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1957, **12**, № 1, 37—73 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 68240.

68737. Промотирование органических реакций, протекающих с отщеплением воды. Коллонич, Вита (A method of promoting water-forming organic reactions. Kollonitsch J., Vita J.), Nature, 1956, **178**, № 4545, 1307 (англ.)

Рекомендуется прибавление легко гидролизуемых эфиров борной к-ты (I) при конденсациях, протекающих с отщеплением воды. C_6H_5COOR (II) в присутствии I образуются быстрее с высокими выходами. Из 0,1 моля C_6H_5COOH, 0,11 моля $C_2H_5CHOHCH_3$, 0,2 моля H_2SO_4 и 0,11 моля $[C_2H_5CH(CH_3)O]_3B$ (**Ia**) (нагревание 8 час.) образуется II с выходом 82%, без **Ia** р-ция не идет. Прибавление I облегчает также образование бензиловых эфиров аминокислот, а также ацеталей и кеталей (указано в-во, выход в присутствии I и без них): $C_6H_5CH(OCH_3)_2$, 60, 30; $C_6H_5CH(OC_2H_5)_2$, 60, 30; циклогексанондиметилкеталь, 65, 30; -диамилкеталь, 40, 0. Я. Комиссаров

68738. Гидриды и алкильные соединения алюминия как катализаторы, применяемые в органической химии. Усон-Лакаль (Hidruros y alquilos de aluminio como catalizadores en química organica. Uson Lacal Rafael), Combustibles, 1956, **16**, № 83, 24—32 (исп.)

Обзор. Библ. 16 назв.

68739. Перекристаллизация органических соединений из систем детергент — вода. Сугихара, Ньюман (Recrystallization of organic compounds from detergent — water systems. Sugihara J. M., Newman Stanley R.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1445—1447 (англ.)

Применение детергентов при перекристаллизации органич. в-в, имеющих растворимость от 0,03 до 2 *г* в 100 *мл* холодной воды, приводит к значительному увеличению растворимости в-ва в горячей воде, увеличению от 1,5 до 3,1 раз кол-ва в-ва, которое можно перекристаллизовать из одной порции воды, значительному повышению чистоты в-ва при однократной перекристаллизации и гипертрофированному росту кристаллов в направлении длинной оси за счет короткой. Кристаллизацию ведут медленно из профильтрованного насыщ. при кипении водн. р-ра в-ва, содержащего 0,05% детергента. Анионные детергенты алкиларилсульфонат (I) и диоктилсульфосукцинат Na (II) не затрудняют кристаллизации, а неионный — алкиларилполиэтиленгликолевый эфир (III) несколько затрудняет ее. Приведены в-ва, т. пл. в °C (при однократной перекристаллизации т. пл. в-в выше приведенных в литературе), детергент: ацетанилид, 116,2—117, II; *п-трет*-амилфенол, 93,2—94,3, I; бензиловая к-та, 152,8—153,6, I; *транс*-коричная к-та, 134,8—135,2, II; 2,4-дихлорфеноксиуксусная к-та, 142,9—144,9, I; *м*-динитробензол, 89,9—90,2, I; пентаацетат α-D-глюкозы, 113,4—113,8, III; гиппуровая к-та, 190,7—191,2, I; *м*-нитробензальдегид, 58,0—58,2, I; фенилуксусная кислота, 77,8—78,2, I; октаацетат сахарозы, 86,3—87,4, I. И. К.

68740. Окислительно-гидролитические превращения органических соединений. Шемякин М. М., Щукина Л. А., Успехи химии, 1957, **26**, № 5, 528—553

Обзор. Библ. 112 назв. Г. Крупина

68741. Окисление органических соединений концентрированной серной кислотой. Шваб, Неувирт (Oxydation organischer Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure. Schwab Georg-Maria, Neuwirth Otto), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 567—578 (нем.)

Изучено окисление (в скобках приведены т-ры р-ций в °C) муравьиной (I) (72), уксусной (II) (306), пропионовой (III) (306), масляной (IV) (306), малоновой (V) (171 и 301), янтарной (VI) (301) к-т; амидов **II, III, IV, V** (300, 301, 308, 200 и 303), гликокола (**VII**) (309) и аланина (**VIII**) (309) с помощью конц. H_2SO_4: $C_nH_{2n+1}COOH + 3nH_2SO_4 \rightarrow nCO_2 + CO + 3nSO_2 + (4n + 1)H_2O$. Анализ газообразных продуктов р-ции показал, что р-ция протекает в случае I на 99,1, II 42,5, III 80,8, **IV** 79, **V** 19 и 52,1 (при 171 и 301°), **VI** 92,8, амидов **II, III** и **IV** 46,4, 81,5 и 79,9, амида **V** 24,9 и 62,8 (при 200 и 303°). **VII** 72,3, **VIII** 79,5%. Таким образом, лишь I окисляется полностью, неполное окисление остальных соединений объясняется наличием побочных р-ций конденсации и полимеризации. Побочные р-ции особенно характерны для окисления ароматич. соединений (приведены данные по окислению анилина, салициловой к-ты и нафталина). Небольшая глубина р-ции при окислении **II**, кроме того, объясняется образованием в процессе р-ции устойчивых метансульфокислоты и метандисульфокислоты. По той же причине не полностью окисляются **V, VIII** и другие соединения, при взаимодействии которых с конц. H_2SO_4 образуется **II** в качестве промежуточного продукта р-ции. **VII** и **VIII** окисляются быстрее, чем **II** и **III**, причем **VIII** реагирует быстрее, чем **VII**. Окисление монокарбоновых к-т является р-цией 1-го порядка, скорость ее возрастает с числом С-атомов в молекуле, энергия активации во всех случаях одинакова. COOH-группа при действии H_2SO_4 дает CO, а не CO_2. **V** и ее амид окисляются в две стадии: при 170° одна из COOH-групп расщепляется, давая **II**, которая на второй стадии (при более высоких т-рах) претерпевает дальнейшие превращения. **VI** окисляется в одну стадию. Рассмотрен механизм окисления конц. H_2SO_4: вначале к-та превращается по ур-нию: $2H_2SO_4 \rightarrow H_3SO_4^+ + HSO_4^-$; катион может сульфировать ($H_3SO_4^+ \rightarrow HSO_3^+ + H_2O$) либо окислять ($H_3SO_4 \xrightarrow{+-H_2O} SO_3 \rightarrow SO_2 + O$) органич. соединения. А. Файнзильберг

68742. Ацетилирование кетеном некоторых твердых веществ, нерастворимых в органических растворителях. Дашкевич Б. Н., Светкина Л. И., Научн. зап. Ужгородск. ун-т, 1955, **12**, 9—12

Кетен (I) может быть использован как ацетилирующий агент для твердых нерастворимых в неполярных р-рителях в-в при условии добавления небольшого кол-ва воды для инициирования р-ции. I пропускают в суспензию 10 *г* мочевины в 50 *мл* CCl_4 и 0,5 *мл* воды, через 1 час образуется 95,9% моноацетилмочевины, т. пл. 216° (из сп.), которая при кипячении 6 час. с CH_3COBr и C_6H_6 дает диацетилмочевину, т. пл. 152—153° (из бал.-петр. эф.). Так же из I и 10 *г* *d*-глюкозы в 50 *г* $CHCl_3$ получена диацетилглюкоза, выход 91,7%, т. пл. 121,5° (из сп.). $(NH_4)_2CO_3$ и I в толуоле дают ацетамид, выход 62,33%, т. пл. 81° (из бал. и этилацетата). И. Котляревский

68743. Сравнение N-бромацетамида и N-бромсукцинимида как бромирующих агентов. Баклс, Джонсон, Пробст (Comparison of N-bromoacetamide and N-bromosuccinimide as brominating agents. Buckles Robert E., Johnson Robert C., Probst William J.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 55—59 (англ.)

Изучена р-ция N-бромацетамида (А), N-бромсукцинимида (С) и N-бромдиацетамида (Д) с 2-метилгексеном-2 (I), циклогексеном (II), стиролом (III), 1,3-дифенилпропеном (IV), изобутиленом (V), этиловым (VI) и метиловым эфирами коричной к-ты (VII), *транс*-стильбеном (VIII), толаном (IX), бензальацетофеноном (X) и фенилацетиленом (XI). Найдено, что А бромирует непредельные соединения главным образом по кратной связи, а С — преимущественно в аллильное положение. **А** всегда реагирует быстрее, чем

С, превосходя последний по реакционной способности, в особенности при взаимодействии с III и VI, не способными бромироваться в аллильное положение. Предложенный механизм бромирования: 1) $>NBr + h\nu \rightarrow$ $\leftarrow >N\cdot + Br\cdot$; 2) $>C{=}CR'CH_2R'' + Br\cdot \rightleftarrows >CBr\dot{C}R'$-$CH_2R''$; 3) $>C = CR'CH_2R'' + >N\cdot \rightarrow >C = \dot{C}R'CHR'' +$ $+ >NH$; 4) $R\cdot + >NBr \rightarrow RBr + >N\cdot$. Различие в поведении А и С объясняется разницей в относительных скоростях р-ций (2) — (4). Д так реакционноспособен, что его не удается приготовить в чистом виде. Он бромирует олефины только по кратной связи, причем не исключено, что в р-ции участвует Br_2, выделяющийся в результате распада Д. На примере р-ции А с III найдено, что если р-ция протекает быстро, радикал $CH_3CONH\cdot$ почти нацело дает CH_3CONH_2 (**XII**); предполагается, что источником водорода для этого процесса может быть **III** или его дибромид (**XIII**), однако не удается найти продукты дегидрирования **III** или **XIII**. Для получения Д прибавляют C_6H_5MgBr к диацетимиду (**XIV**) в эфире и затем бромируют образующийся диацетимидмагнийбромид. Для р-ций бромирования используют р-р Д в $CHCl_3$ или CCl_4. При пропускании HCl в р-р 0,067 моля **XII** в 50 *мл* безводн. $CHCl_3$ образуется хлоргидрат **XIV**, выход 96%, т. пл. 130—131° (из CH_3CN). 0,48 моля **X** в 400 *мл* спирта гидрируют над хромитом меди (140°, 109,5 *ат*) в 1,3-дифенилпропанол-1, выход 81%, т. кип. 150—152°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5734, d_4^{20} 1,0594. При перегонке его (0,5 моля) в присутствии 45 *мл* 85%-ной H_3PO_4 образуется **IV**, выход 85%, т. кип. 144—145°/5 *мм*. Для бромирования (при кипячении) **I** — **XI** берут на 0,1 моля бромирующего агента 50—150 *мл* р-рителя. Ниже перечисляются исходное непредельное соединение (а), бромирующий агент (б), молярное отношение б : а, р-ритель, продукты р-ции, их выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, испр. т. пл. в °С: **I**, С, 0,5, CCl_4, 4-бром-2-метилгексен-2, 27, 43—44/5, 1,4785, 1,1679, дибром-2-метилгексен-2, 14, 90—92,5/5, 1,5333, 1,5269; **I**, А, 1,25, CCl_4, 2,3-дибром-2-метилгексан (**XV**), 50, 73—74/8, 1,4963, 1,5063; **I**, Д, 0,67, CCl_4, **XV**, 29; **II**, С, 0,2, CCl_4, 3-бромциклогексен (**XVI**), 58, 73—76/16, 1,5300, 1,393; **II**, А, 2, CCl_4, 1,2-дибромциклогексан (**XVII**), 47, 99—102/13, 1,5530, 1,780; **II**, А, 0,25, CCl_4, **XVI**, 36; **II**, Д, 2, $CHCl_3$, **XVII**, 33; **III**, А, 2, CCl_4, **XIII**, 34, 108—110/4, —, —, 71—72; **III**, С, 1, $CHCl_3$, **XIII**; 26, **III**, А, 2, $CHCl_3$, **XIII**, 52; **III**, Д, 2, $CHCl_3$, **XIII**, 24; **IV**, А', 2, CCl_4 1,2-дибром-1,3-дифенилпропан (**XVIII**), 23, —, —, —, 106—108; **IV**, Д, 2, $CHCl_3$, **XVIII**, 10; **V**, А, —, $CHCl_3$, 1,2-дибром-2-метилпропан, 42, 37—38/9, 1,4800, 1,545; **VI**, А, 2, $CHCl_3$, этиловый эфир 1,2-дибромгидрокоричной к-ты (**XIX**-к-та), 39, —, —, —, 73—74; **VII**, А, 2, $CHCl_3$, метиловый эфир **XIX**, 30, —, —, —, 115—116; **VIII**, А, 2, $CHCl_3$, *мезо*-α,α'-дибромдибензил, 42, —, —, —, 243—244; **IX**, А, 2, CCl_4, *транс*-α,α'-дибромстильбен, 32, —, —, —, 208—209, **XIV**, 70; **X**, А, 2, $CHCl_3$, 2,3-дибром-3-фенилпропиофенон, 57, —, —, —, 158—159; **XI**, А, 2, $CHCl_3$, α,β-дибромстирол, 37, 101—104/4. А. Ф.

68744. Два новых варианта пропаргильной перегруппировки. Годмар (Sur deux nouveaux exemples de transposition propargylique. Gaudemar Marcel), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 17, 1216—1217 (франц.)

Показано, что при взаимодействии $CH{\equiv}CCH_2MgBr$ (**I**) с $(C_4H_9O)_2SO_2$ образуется 50%-ная смесь $C_4H_9CH{=}$ $={C}{=}CH_2$ (**II**) и $C_4H_9CH_2C{\equiv}CH$ (**III**), трудно отделимая от примеси C_4H_9Br, получающейся, по-видимому, за счет дальнейших превращений полученного $C_4H_9OSO_2$-OMgBr. **I** не реагирует с RBr (R — аллил или пропаргил). Строение **II** и **III** подтверждено ИК-спектром. При действии CH_3OCH_2Cl на $BrAl_{1/3}CH{=}C{=}CH_2$ (20%) (см. РЖХим, 1955, 40019) получена 50%-ная смесь $CH_3OCH_2CH{=}C{=}CH_2$ (**IV**) и $CH_3OCH_2CH_2C{\equiv}CH$ (**V**) с хорошими выходами. Строение **IV** и **V** подтверждено ИК-спектром. Г. Крюкова

68745. Очистка, чистота и температуры замерзания двадцати углеводородов стандартной и исследовательской серии Американского нефтяного института. Стрейфф, Шулц, Хьюм, Таккер, Краускоп, Россини (Purification, purity, and freezing points of 20 API standard and API Research hydrocarbons. Streiff Anton J., Schultz Lawrence H., Hulme Aura R., Tucker James A., Krouskop Ned C., Rossini Frederick D.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 3, 361—364 (англ.)

Проведена перегонка на колонках 135—200 теоретических тарелок двадцати углеводородов весьма высокой степени чистоты (большинство более 99,5%) и по ходу кривых т-ры замерзания определена чистота стандартной (А) и исследовательской (Б) серий в-в, отобранных при этих перегонках. Большинство углеводородов перегнано в виде азеотропов с CH_3OH, C_2H_5OH, метилцеллозольвом или дипропиленгликолем. Исследованы 2,2-диметил-3-этилпентан; 2,4-диметил-3-этилпентан; циклогептан; 3-метилгексен-1; *транс*-4-метилгексен-2; 2,4-диметилпентен-1; 3,3-диметилпентен-1; *цис*-3,4-диметилпентен-2; *транс*-3,4-диметилпентен-2; *транс*-2-метилгептен-3; *транс*-2,5-диметилгексен-3; 2-метил-3-этилпентен-1; 3-метилбутадиен-1,2; 1-метилциклопентен, 1-метилциклогексен; 1-этилциклогексен; циклогексилциклогексан; циклогексилбензол; 3-циклопентилпропен-1; дифенил. Приводятся следующие данные: кол-во углеводорода в азеотропе в об.%, т. пл. °А, т. пл. °Б, рассчитанное кол-во загрязнений в мол.% в А и Б, расчетная т-ра плавления в-ва со 100%-ной чистотой, криоскопич. константа. И. Котляревский

68746. К синтезу 7,8-диметилтетрадекана. Усов Ю. Н., Скворцова Е. В., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 596—599

Изучался синтез 7,8-диметилтетрадекана (**I**) по р-ции Вюрца и 2-бромоктана (**II**) в среде *о*-ксилола, *изо*-октана, бензина, дибутилового и диэтилового эфиров при т-ре их кипения (3—5 час.). Выход **I** соответственно 15, 0, 0, 30 и 19%, т. кип. 270°/760 *мм*, 148°/20 *мм*, т. заст. —86°, n^{20} *D* 1,4382, d_4^{20} 0,7835. На 1 *г* **II** брали 0,36 *г* Na и на 1 объем **II** 0,75 объема р-рителя. К. Пузицкий

68747. Электрохимический синтез 1,10-дибромдекана. Коршинг (Elektrochemische Synthese von 1,10-Dibromdecan. Korsching H.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 4, 89 (нем.)

Синтез Кольбе для ω-бромкислот с длинной цепью протекает иначе, чем для $BrCH_2COOH$ и $Br(CH_2)_2COOH$. При электролизе $Br(CH_2)_3COOH$ и $Br(CH_2)_4COOH$ выделяется Br_2, а дибромид не осаждается. Электролизом 30 *г* $Br(CH_2)_5COOH$ в спирт.-водн. р-ре (75 *ма*/*см*^{2}) получено 1,8 *г* $Br(CH_2)_{10}Br$, т. пл. 27,3—27,9° (из CH_3OH). Г. Крупина

68748. Синтез разветвленных ацетиленовых углеводородов. Получение 2,6,6-триметил-3,3-диизопропилгептина-4. Захарова А. И., Мурашов Г. М., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 12, 3328—3331

Конденсацией *трет*-бутилацетилена (**I**) с диизопропилкетоном (**II**) в присутствии KOH получен диизопропил-*трет*-бутилацетиленилкарбинол (**III**), при действии на него HCl получен 2,6,6-триметил-3-изопропил-3-хлоргептин-4 (**IV**). При р-ции **IV** с магнийхлоризопропилом синтезирован 2,6,6-триметил-3,3-диизопропилгептин-4 (**V**). Во всех стадиях синтеза в качестве побочного продукта получали 2,6,6-триметил-3-изопропилгептен-2-ин-4 (**VI**). К смеси 150 *г* KOH и 200 *мл* абс. эфира при 0° за 6 час. прибавляли 0,5 моля **I** и 0,5 моля **II** в 50 *мл* эфира. Через 14 час. смесь разлагали водой. Получены неочищ. **VI** (10 *г*) и **III**. Выход **III** 75%, т. кип. 75,5°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,44142, $n^{20}C$ 1,43900, $n^{20}F$

1,44743, d_4^0 0,8506, d_4^{20} 0,8334. 0,27 моля **III** (порциями по 5 *г*) насыщали HCl (газом) при охлаждении. Получены сырой **VI** (20 *г*) и **IV**. Выход **IV** 45%, т. кип. 75,5°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,47057, d_4^0 0,9100, d_4^{20} 0,8943. 6 *г* Mg и 20 *г* $(CH_3)_2CHCl$ растворяли в 125 *мл* эфира. К р-ру за 2 часа добавляли 25 *г* **IV** в 50 *мл* эфира. Через 12 час. смесь нагревали 2 часа (40°) и разлагали HCl (к-той). Синтезирован **V**, выход 20%, т. кип. 55°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,45807, $n^{20}C$ 1,45513, $n^{20}F$ 1,46514, d_4^0 8374, d_4^{20} 0,8208. Из неочищ. **VI** выделен **VI**, т. кип. 58,5°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,45183, $n^{20}C$ 1,44887, $n^{20}F$ 1,46066, d_4^0 0,7930, d_4^{20} 0,7778.
К. Пузицкий

68749. Синтезы в ряду аллилацетилена. Бертран (Synthèses dans la série de l'allylacétylène. Bertrand Marcel), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 5, 619—620 (франц.)

Взаимодействием пропаргилмагнийбромида (I) в эфир. р-ре при охлаждении с 1,2-дибром-1-этоксиэтаном, 1,2-дибром-1-этоксипропаном и 1,2-дибром-1-этоксибутаном и гидролизом образовавшихся магнийорганич. соединений получают новые в-ва: 1-бром-2-этоксипентин-4 (I), выход 75%, т. кип. 69—70,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4740, d_4^{20} 1,2846, 2-бром-3-этоксигексин-5 (II), выход 70%, т. кип. 69—70°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4725, d_4^{20} 1,234, и 5-бром-4-этоксигептин-1 (III), выход 72%, т. кип. 59—60°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4717, d_4^{20} 1,192. Эти продукты трудно реагируют с Zn в C_2H_5OH, но легко в *н*-C_4H_9OH, превращаясь: I — в аллилацетилен, выход 78%, т. кип. 41,5—42,5°, $n^{19}D$ 1,4152, d_4^{20} 0,7246, II — в 4-гексенин-1, выход 71%, т. кип. 75—76°, $n^{20}D$ 1,429, d_4^{20} 0,7558, и III — в 4-гептенин-1, выход 66%, т. кип. 102°, $n^{20}D$ 1,4375, d_4^{20} 0,7635.
Б. Меркор

68750. Исследования в области сопряженных систем LXXII. Гидрирование алкенилацетиленов. Бальян Х. В., Петров А. А., Порфирьева Ю. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 365—370

В развитие предыдущих исследований (см. сообщение LXXI, РЖХим, 1957, 63583) изучено гидрирование (в CH_3OH, в присутствии коллоидального Pd) $HC\equiv CCH{=}CHCH_3$ (I), $HC\equiv CC(CH_3){=}CH_2$ (II) и $HC\equiv CCH{=}CHCH_2CH_3$ (III). Эти углеводороды гидрируются более избирательно, чем винилалкилацетилены, и образуют бо́льшее кол-во диенов; избирательность выше у углеводородов нормального строения. Продукты гидрирования обрабатывали избытком Br_2 в $CHCl_3$. Образуются продукты гидрирования (перечислены исходный углеводород, выход диолефинов в %, выход олефинов в %): I, 90, 10; II, 80, 20; III, 90, 10.
Е. К.

68751. Селективное и стереоспецифическое *цис*-восстановление ацетиленов с медно-цинковым катализатором. Кларк, Кромби (Selective and stereospecific cis reduction of acetylenes with copperzinc couple. Clarke A. J., Crombie L.), Chemistry and Industry, 1957, № 5, 143 (англ.)

С целью получения *цис*-олефинов из моноацетиленов исследовано частичное гидрирование их в кипящем спирте с Cu-Zn-катализатором. В этих условиях нагревание (7 дней) стеароловой к-ты дает олеиновую и $<3\%$ стеариновой к-ты. Cu-Zn-катализатор способствует стереоспецифич. *цис*-присоединению H_2, и восстановление C_2H_2 в этилен происходит значительно быстрее, чем в этан. Получены *цис*-олефины (перечислены исходное в-во, время нагревания; полученное в-во, т-ра плавления в °C): $CH_3C\equiv CCH_2OH$, 20 час., *цис*-$CH_3CH{=}CHCH_2OH$, —, (3,5-динитробензоат, т. пл. 52—53); $OHCH_2C\equiv CCH_2OH$, 30 мин., *цис*-$CH_2OHCH{=}CHCH_2OH$, 8—10 (дибензоат, т. пл. 67—68°); $COOHCH_2C\equiv CCH_2COOH$, —, *цис*-$COOHCH_2CH{=}CHCH_2COOH$, 133—134; $HOCH_2CH_2C\equiv CCH_2CH_3$, 6 дней, *цис*-$OHCH_2CH_2CH{=}CHCH_2CH_3$, — (3,5-динитробензоат, т. пл. 49°; α-нафтилуретан, т. пл. 69—70°). При аналогичном восстановлении $CH_3COOC\equiv CCOOCH_3$ (25 мин.) выделено 10% исходного в-ва и диметиловые эфиры к-т: малеиновой 34%, фумаровой 19% и янтарной 37%.
Г. Крупина

68752. Новый метод синтеза высших третичных спиртов. Исагулянц В. И., Тишкова В. Н. В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 324—328

Предложен новый метод синтеза высших третичных спиртов гидролизом продуктов гидрохлорирования третичных олефинов, полимеров изобутилена (I) и пропилена (II). Гидрохлорирование олефинов проводят на холоду действием конц. HCl при перемешивании или насыщением HCl-газом. Гидролиз алкилхлоридов проводят в нейтр. среде, постепенно добавляя PbO или 15%-ный р-р Na_2CO_3. Широкую фракцию димера I (Ia) обрабатывают дважды конц. HCl 13 час., отношение Ia : HCl = 1 : 3, скорость перемешивания 600 об/мин, выход *трет*-$C_8H_{17}Cl$ (III) ~ 80%. Полученный III гидролизуют 15%-ным р-ром Na_2CO_3 (70—75°, 6—7 час.), сливают $^1/_2$ водн. слоя гидролизата, а к остатку добавляют NaOH до образования 10%-ного водн. р-ра его и 0,5% олеиновокислого Na, нагревают (75°, 6—8 час.) при перемешивании и перегоняют с паром (2—3 часа). Выход *трет*-$C_8H_{17}OH$ 70—90%, т. кип. 146—148°, т. заст. < —36°, $n^{20}D$ 1,4370, d_4^{20} 0,8330. Подобным образом из фракции полимер-дистиллата I с т. кип. 130—210° получают смесь алкилхлоридов (выход 75—85%), 100 *мл* которой гидролизуют 400 *мл* воды и 150 *мл* 15%-ного р-ра Na_2CO_3 (добавляется по 2—10 *мл* за 6—8 час., pH среды 3—5); после обычной обработки выделяют смесь третичных спиртов, выход 56—60%. Из узкой фракции димера II с т. кип. 63,7—64,5°, содержащей в основном 2-метилпентен-2, получают 2-метилпентанол-2, т. кип. 120,5—121,5°, $n^{20}D$ 1,4150, d_4^{20} 0,8183; уретан, т. пл. 42°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 56°; ацетат, т. кип. 142,5—142,7°/752 *мм*, $n^{20}D$ 1,4069, d_4^{20} 0,8757.
О. Нефёдов

68753. Исследования каталитического гидрирования симметричных сопряженных диацетиленовых ε-гликолей. Одье, Дюпон, Дюлу (Recherches sur l'hydrogénation catalytique des ε-glycols diacétyléniques conjugués symétriques. Audier Léon, Dupont Georges, Dulou Raymond), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 248—251 (франц.)

На скелетном Ni-катализаторе 2,7-диметилоктадиин-3,5-диол-2,7 (I) гидрируют (4 моля H_2) с образованием 2,7-диметилгександиола-2,7, выход 92%, т. пл. 89—90° (из бзл.). На Pd/$CaCO_3$, отравленном $Pb(CH_3COO)_2$ (см. Lindlar, Helv. chim. acta, 1952, **35**, 446), I гидрируют селективно (2 моля H_2), получают два изомера 2,7-диметилоктадиен-3,5-диола-2,7 (II); *транс-транс*-II, выход 18%, т. пл. 139—140° (из воды), и *цис-цис*-II, выход 70%, т. кип. 81—84°/0,2 *мм*, 123—125°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,480. При дальнейшем гидрировании I на том же катализаторе (3 моля H_2) получают два изомера 2,7-диметилоктен-4-диола-2,7 (III); *транс*, выход 15%, т. пл. 85—86°; гидрат, т. пл. 56—57° (из воды) и *цис*, выход 70%, т. пл. 45°. Озонированием III получают β-оксивалериановый альдегид, который с 2,4-динитрофенилгидразином образует 1-(2',4'-динитрофенил)-5,5-диметилпиразолин, т. пл. 178—179° (из сп.). Приведены ИК-спектры *цис-цис*-II и *транс-* и *цис*-III, УФ-спектры *транс-транс-* и *цис-цис*-II и спектр. комб. расс. *транс*-III.
И. Котляревский

68754. Взаимодействие диэтилового эфира пробковой кислоты с хлористым аллилом и магнием. Куришко А. М., Выхованец В. В., Науч. зап. Ужгородск. ун-та, 1955, 12, 39—41

Диэтиловый эфир пробковой к-ты (I) с хлористым аллилом (II) и Mg образует 4,11-диаллилтетрадекадиен-1,13-диол-4,11 (III). К 116,6 *г* Mg, активизирован-

ного нагреванием с J_2, добавляют за 10 час. 0,9 моля I и 4,4 моля II в эфире (1 : 1), через 12 час. кипятят 2,5 часа, разлагают водой и H_2SO_4, получают 35% III, т. кип. 214—216°/10 *мм*. А. Занина

68755. О некоторых бромпроизводных карбинолов, обладающих успокаивающим и снотворным действием. Ди-Пако, Тауро (Su alcuni bromoderivati di carbinoli ad attività sedativa-ipnotica. Di Paco Gianfranco, Tauro Celesio Sonnino), Ann. chimica, 1957, **47**, № 2, 118—123 (итал.)

С целью испытания фармакологич. действия получены 4-бром-2-метилбутин-3-ол-2 (I), 3,4-дибром-2-метилбутин-3-ол-2 (II), 1-бром-3-метилпентин-1-ол-3 (III), 1,2-дибром-3-метилпентин-1-ол-3 (IV), 1-бромэтинилциклогексанол-1 (V) и 1-(1,2-дибромвинил)-циклогексанол-1 (VI). Введение одного или двух атомов Br в молекулу 2-метилбутин-3-ола-2 (VII) или 3-метилпентин-1-ола-3 повышает наркотич. и токсич. действие карбинолов, причем в случае I и II терапевтич. индекс улучшается, а в случае III и IV — ухудшается. Введение Br в 1-этинилциклогексанол-1 резко ухудшает терапевтич. индекс. I, III и V получены бромированием соответствующих карбинолов по ранее описанному методу (Strauss F. и др., Chem. Ber., 1930, **63**, 1868). В р-р 100 *г* Br_2 в 870 *мл* воды и 250 *г* NaOH при 0° вводят 42 *г* VII, через 45 мин. извлекают $CHCl_3$ 77,5 *г* I, т. кип. 92—93°/22 *мм*, d^{20} 1,4557; аналогично получены III, выход 96%, т. кип. 78—80°/20 *мм*, d^{20} 1,385, и V, выход 96%, т. пл. 57°. К р-ру 42 *г* VII в 80 *мл* $CHCl_3$ добавляют по каплям (т-ра > 20°). 80 *г* Br_2 в 160 *мл* $CHCl_3$ через 1 час выделяют III, выход 91%, т. кип. 117—119°/30 *мм*, d^{20} 1,9443; аналогично получены IV, выход 92%, т. кип. 107—109°/19 *мм*, d^{20} 1,7265, и VI, выход 95%, т. пл. 73—75° (из петр. эф.). Л. Яновская

68756. 1,1,3,3-тетраалкоксипропаны. Протопопова Т. В., Сколдинов А. П., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 57—62

Взаимодействием $HC(OR)_3$ (I) с $CH_2{=}CHOR'$ (II) в присутствии катализатора $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ синтезирован ряд 1,1,3,3-тетраалкоксипропанов $(RO)_2CHCH_2CH(OR)(OR')$ (IV), которые в присутствии III реагируют с II с образованием 1,1,3,5,5-пентаалкоксипентанов общей ф-лы $(RO)_2CHCH_2CH(OR)CH_2CH(OR')_2$ (V). В качестве катализаторов р-ции могут быть использованы $SnCl_4$, $FeCl_3$, $(C_2H_5)_2O \cdot AlCl_3$. В противоположность р-ции II с ацеталями выход IV почти не зависит от избытка I, что объясняется значительно большей легкостью ионизации под действием III ортоэфирной функции, нежели ацетальной. При р-ции I ($R{=}CH_3$ (Iб)) с II ($R'{=}C_2H_5$ (IIa)) при мол. отношении (МО) 1 : 1 получен IV ($R{=}CH_3$, $R'{=}C_2H_5$ (IVa)) и 10% IV ($R{=}R'{=}CH_3$ (IVб)) за счет обмена алкоксигрупп между Ia и IVa в присутствии III. В случае синтеза V необходим избыток IV. Исходные II получают переалкилированием II ($R'{=}C_4H_9$) в присутствии ацетата Hg (см. РЖХим, 1956, 33563). К смеси 0,5 моля I ($R{=}C_2H_5$ (Iб)) и 0,35 *мл* III (33°) прибавляют по каплям 0,25 моля IIa (не > 45°, 15 мин.), через 1 час прибавляют 2,5 *г* безводн. Na_2CO_3 и через 3 часа (~ 20°) осадок отфильтровывают, фильтрат фракционируют, получают 31,3 *г* Iб и 80% IV ($R{=}R'{=}C_2H_5$; IVв), т. кип. 87—88°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4105, d_4^{20} 0,9190. Р-цией с применением 0,5 *г* $AlCl_3$ в 12 *мл* эфира, 0,5 *г* $SnCl_4$ или 0,25 *г* $FeCl_3$ получают выходы IVв соответственно 70, 80 и 72%. К смеси 31,8 *г* Ia и 0,15 *мл* III (30°) приливают 21,6 *г* IIa (35—38°, 8 мин.), добавляют 2 *г* безводн. Na_2CO_3 и через 3 часа (~20°) фракционируют фильтрат, выделяют 4,9 *г* неочищ. IVб и 47% IVa, т. кип. 74,5—75°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4077, d_4^{20} 0,9675. При МО Iб : IIa = 4 : 1 выделяют лишь IVб, выход 55%. Аналогично из смеси 22,2 *г* Iб, 33 *г* IVв и 0,25 *мл* III и 10,8 *г* IIa (45—50°) выделяют IVв, выход 56%, и V ($R{=}R'{=}C_2H_5$), выход 6,4%. Приготовлены IV (приведены R, R', выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, CH_3, 60, 66/12, 1,4067, 0,9920, *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 53, 107,5/5, 1,4140, 0,8851; C_4H_9, C_4H_9, 80, 138—139/2, 1,4290, 0,8860; и V ($R{=}R'$): CH_3, 24,79—80/3, 1,4238, 1,0080; C_2H_5, 34, 111—112/2, 1,4212, 0,9316; *изо*-C_3H_7, 24, 118—120/2, 1,4238, 0,9030; C_4H_9, 23, 189—190/3, 1,4386, 0,9020. О. Нефедов

68757. Получение гексаалкоксиэтанов. Баганц, Крюгер, Бейер (Darstellung von Hexaalkoxyäthanen. Baganz H., Krüger K. E., Beier G.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 5, 178 (нем.)

$Cl_2C(OR)C(OR)Cl_2$ (I) (R — алкил) получены с выходом 70—80% присоединением Cl_2 к $Cl(RO)C{=}{=}C(OR)Cl$. Р-цией I с C_2H_5ONa в безводн. спирте (145°, 50—85 *ати*, 6—7 час.) синтезированы ортоэфиры щавелевой к-ты $(RO)_3CC(OR)_3$ (II) (приведены R, выход I в %, т. кип. в °C/*мм*, выход II в %, т. кип. в °C/*мм*): C_2H_5, 74, 100,5/12 (т. пл. 64,5°), 76, 63/0,1; C_4H_9, 80, 108—110/0,1, 62, 151—152/0,01. Г. Крупина

68758. Синтез новых представителей гамма-хлорэфиров. Пишнамаззаде Б. Ф., Гулиева Ш. Д., Мәрузәләр АзәрбССР элмләр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, **13**, № 3, 271—275 (рез. азерб.)

Взаимодействием *н*-пропилового, *н*-гексилового, *н*-гептилового и *н*-нонилового спиртов с CH_2O и HCl получены $ROCH_2Cl$ (I); подвижность Cl в них с увеличением мол. веса уменьшается. Перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: *н*-C_3H_7, 92,3, 108—110/760, 1,4115, 0,9853; *н*-C_6H_{13}, 94,01, 180—182/760, 1,4285, 0,9363; *н*-C_7H_{15}, 94,83, 95/30, 1,4340, 0,9452; *н*-C_9H_{19}, 75,75, 92—95/5, 1,4385, 0,9186. Алкилированием I пропеном, бутеном-1 и изобутеном синтезированы γ-хлоралкилалкиловые эфиры (РЖХим, 1957, 11639). Указаны соединения, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: *н*-$C_3H_7OCH_2CH_2CHClCH_3$, 53,17, 45—47/4, 1,4170, 0,9155; *н*-$C_6H_{13}OCH_2CH_2CHClCH_3$, 45,63, 92—95/8, 1,4290, 0,8979; *н*-$C_7H_{15}OCH_2CH_2CHClCH_3$, 43,58, 97—98/2, 1,4350, 0,9011; *н*-$C_9H_{19}OCH_2CH_2CHClCH_3$, 35,13, 123—125/2, 1,4415, 0,8972; *н*-$C_3H_7OCH_2CH_2CHClC_2H_5$, 41,69, 56—59/7, 1,4210, 0,9074; *н*-$C_6H_{13}OCH_2CH_2CHClC_2H_5$, 42,73, 96—98/4, 1,4315, 0,8926; *н*-$C_7H_{15}OCH_2CH_2CHClC_2H_5$, 47,19, 110—111,5/2, 1,4375, 0,9002; *н*-$C_9H_{19}OCH_2CH_2CHClC_2H_5$, 40,91, 135—138/3,5 1,4450, 0,8945; *н*-$C_7H_{15}OCH_2CH_2CCl(CH_3)_2$, 16,97, 115—116/4, 1,4404, 0,8982. К. Пузицкий

68759. Метил- и этилтрихлорметиловый эфиры. Дугласс, Уорнер (Methyl and ethyl trichloromethyl ethers. Douglass Irwin B., Warner Glenn H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6070—6071 (англ.)

Действием Cl_2 на *бис*-(метокситиокарбонил)-дисульфид (I) получен метилтрихлорметиловый эфир (II), который с водой, спиртами дает производные угольной к-ты. Аналогично получен менее реакционноспособный $C_2H_5OCCl_3$ (III). I получают, прибавляя за 1 час при 0° 240 *мл* CS_2 к смеси 160 *г* NaOH, 600 *мл* воды и 800 *мл* CH_3OH, затем 0,1 KJ и пропуская Cl_2 до появления окраски J. 212 *г* I при 0—10° поглощают за 58 час. 420 *г* Cl_2, фракцию 48—51°/100 *мм* перегоняют с циклогексеном, получают II, выход 30%, т. кип. 109,5—110°, $n^{20}D$ 1,4520, d_4^{20} 1,4349. Смесь 8 *г* II и 0,94 *г* воды медленно перегоняют, получают 65% CH_3OCOCl (IV); *n*-нитрофенилметилкарбонат, т. пл. 109—111°. К р-ру 14,3 *г* C_6H_5OH и 8 *г* NaOH в 200 *мл* воды прибавляют 7,5 *г* II, эфиром извлекают 64,5% метилфенилкарбоната, т. кип. 212—215°, $n^{20}D$ 1,4975, d_4^{20} 1,5214. При стоянии несколько дней 16 *г* CH_3SH и 15 *г* II получают 40% $(CH_3S)_2CO$, т. кип. 67—69°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,5487, d_4^{25} 1,1838. 15 *г* II кипятят 1 час с 200 *мл* абс. CH_3OH и выливают в воду, эфиром извлекают $(CH_3O)_2CO$, выход 44%, т. кип. 90—93°, $n^{20}D$ 1,3680, d_4^{20} 1,0687; выделено также 5 *мл* CH_3Cl. Из 15 *г* II и 19 *г* абс. спирта получают 28,25% $(C_2H_5O)_2CO$, т. кип. 119—122°, $n^{20}D$ 1,3839,

d_4^{20} 0,9746, и 2 *мл* CH_3Cl. При кипячении 12,2 *г* C_6H_5COOH и 15 *г* **II** получают 46% C_6H_5COCl и 37,6% **IV**. Дифенилмочевина, т. пл. 239° (из сп.) получена при сливании бензольных р-ров **II**, $C_6H_5NH_2$ и пиридина. Аналогично II из *бис*-(этокситиокарбонил)-дисульфида получен III, выход 25%, т. кип. 122—125°, $n^{20}D$ 1,4457, d_4^{20} 1,2696. Смесь 16,5 *г* **III** и 42,8 *г* $C_6H_5NHCH_3$ нагревают 1 час, получают N,N′-диметилкарбанилид, выход 85%, т. пл. 121—123° (из водн. сп.).

Т. Ермолова

68760. **Виниловые эфиры. Сен, Рой-Чаудхури, Бхаттачария** (Vinyl ethers. Sen S. N., Roy Chaudhuri D. K., Bhattacharyya S. K.), Sci. and Culture, 1957, **22**, № 7, 369—372 (англ.)

Обзор. Библ. 11 назв.

68761. **Каталитический синтез простых виниловых эфиров. Козлов Н. С., Чумаков С. Я.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 2, 318—321

Под влиянием ацетата Zn или ацетиленида Cu (I) спирты присоединяются к сжатому C_2H_2 с образованием виниловых эфиров (II). Выход II повышается с увеличением давления C_2H_2 и при 12—13 *ат* достигает 63,8—67,7% (на вошедший в р-цию сп.). Оптимальная т-ра 200—220°, катализатор за 20 час. не снижает активности. I готовят пропусканием C_2H_2 через пемзу, пропитанную аммиачной Cu_2O и просушкой в токе C_2H_2, он содержит 1—2% CuC≡CH. Получены II (приведены эф., т. кип. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}): винил-*н*-бутиловый, 92—94, 1,4084, 0,7785; винилизобутиловый, 82—83, 1,3984, 0,7660; винилизоамиловый, 110—116, 1,4106, 0,7881.

И. Котляревский

68762. **Получение алкиналей по реакции Соммле. Шульте, Гёс** (Alkinale durch Sommelet-Reaktion. Schulte K.-E., Goes M.), Arch. Pharmazie, 1957, **290/62**, № 4, 157—160 (нем.)

Алифатические альдегиды, содержащие C≡C-связь, синтезированы по р-ции Соммле расщеплением галогенидов алкинилгексаметилентетраминия $(CH_2)_6N_4 \cdot RX$ (X — галоид, R — алкинил) (I) нагреванием в 50%-ной CH_3COOH. При попытке получения HC≡CCHO из I (X=Br, R=HC≡C), а также октин-3-аля-1 из I (X=J, R=октин-3-ил-1) удалось выделить только полимерные продукты осмоления и CH_2O. 0,1 моля I (X=Br, R=гептин-2-ил-1) в 100 *мл* воды добавляют по каплям к 75 *мл* 50%-ной CH_3COOH при одновременной отгонке с паром, дистиллат извлекают эфиром, экстракт промывают р-ром Na_2CO_3 и HCl, выход гептин-2-аля-1 (II) 22%, т. кип. 62°/18 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 74° (не испр.). К кипящему р-ру 0,5 моля $C_4H_9C{\equiv}CMgBr$ в 250 *мл* эфира прибавляют по каплям при перемешивании смесь 0,54 моля $(C_2H_5O)_3CH$ и 35 *мл* эфира, смесь кипятят 2 часа, эфир отгоняют, добавляют 50 *мл* C_6H_6 и через 1 час (~ 100°) твердый продукт смешивают с р-ром 95 *г* NH_4Cl в 375 *мл* воды, эфиром извлекают 1,1-диэтоксигептин-2 (III), выход 59%, т. кип. 96°/10 *мм*. К 200 *мл* 10%-ной $(COOH)_2$ добавляют 0,2 моля **III**, смесь нагревают 2 часа до кипения и перегоняют с паром, из дистиллата эфиром извлекают **II**, выход 80%, т. кип. 74°/25 *мм*. Из водн. суспензии 0,059 моля I (X = J, R = нонин-4-ил-1) и 50 *мл* 50%-ной CH_3COOH аналогично II получают нонин-4-аль-1, выход 21%, т. кип. 81°/12 *мм*; ДНФГ, т. пл. 123—125° (не испр.). Так же 0,074 моля I (X=J, R=децин-5-ил-1) и 60 *мл* 50%-ной CH_3COOH дают децин-5-аль-1, выход 17%, т. кип. 95°/12 *мм*; ДНФГ, т. пл. 72° (не испр.).

Е. Цветков

68763. **Получение алкинаминов. Шульте, Гёс** (Die Darstellung von Alkin-aminen. Schulte K.-E., Goes M.), Arch. Pharmazie, 1957, **290/62**, № 3, 118—130 (нем.)

Первичные алифатич. амины (I), содержащие C≡C-связь, синтезированы взаимодействием 1-галоидалкинов (II) и гексаметилентетрамина (III) в $CHCl_3$ или C_6H_5Cl с последующим разложением образующейся четвертичной гексаминиевой соли (ЧГС) спирт. р-ром HCl. Исследовано влияние на р-цию длины цепи II и положения C≡C-связи. Из 1-галоидалкинов-1 ЧГС не образуются ни на холоду, ни при нагревании; из 1-галоидалкинов-3 ЧГС образуются лишь на холоду при длительном взаимодействии, а при нагревании получается лишь соль **III**. ЧГС легко образуются (~20°) с выходом 90% из 1-галоидалкинов-2, независимо от длины цепи. При р-ции III с 1-йодалкинами-4 и 1-йодалкинами-5 в $CHCl_3$ (~ 20°) быстро выпадает йодгидрат III. С увеличением длины цепи устойчивость ЧГС падает, что согласуется с поведением ЧГС, полученных взаимодействием III с 1-бромалканами. При расщеплении йодистых ЧГС возможно присоединение HJ по C≡C-связи. 1-аминоалкины-2 (IV) с CS_2 дают 4-алкилидентиазолидинтионы-2 (V), что подтверждает строение **IV**. При расщеплении ЧГС в присутствии CH_2O + HCOOH получены 1-диметиламиноалкины $(CH_3)_2NR$ (VI). Все опыты проводились в атмосфере N_2. Из 2 молей бромистого гексин-1-ил-1-магния и CH_2O методом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 45802), получен гептин-2-ол-1 (**VII**), выход 74%, т. кип. 113—114°/50 *мм*. Из 2 молей бромистого пропин-1-ил-1-магния и 3 молей окиси этилена получают 215 *г* смеси этиленбромгидрина и пентин-3-ола-1 (**VIII**), которую разделяют двумя способами. Метод А. К 55 *г* смеси прибавляют по каплям 25 *г* KOH в 35 *мл* воды и нагревают 10 мин. при 30—50°, эфиром извлекают 7 *г* **VIII**, т. кип. 102—104°/120 *мм*. Метод Б. К 160 *г* смеси прибавляют 52 *г* KCN в 80 *мл* воды, отделяют KBr, эфиром извлекают 31 *г* **VIII**. Общий выход **VIII** 23%. Из бромистого гексин-1-ил-1-магния и окиси этилена получен октин-3-ол-1 (**IX**), выход 45%, т. кип. 96—98°/15 *мм*; при этом выделено также 20 *г* гексина 1. Р-р KBrO (из 180 *г* KOH, 25 *мл* Br_2 и 80 *мл* воды, 0°) смешивают с 0,55 моля гексина-1, через 18 час. (~20°) петр. эфиром извлекают 1-бромгексин-1, выход 72%, т. кип. 40—41°/15 *мм*; последний с III не реагирует. К смеси (0°) 4 молей абс. HC≡CCH$_2$OH и 48 *г* пиридина прибавляют по каплям 378 *г* PBr_3 и 2 *мл* пиридина нагревают 1 час., отгоняют пропаргилбромид (X), выход 59%, т. кип. 84°. Из 1 моля **VII**, 2 *г* пиридина, 280 *мл* эфира и 0,4 моля PBr_3 получено 70% 1-бромгептина-2 (**XI**), т. кип. 106—107°/50 *мм*, и в-во $C_7H_{12}Br_2$, т. кип. 134—138°/50 *мм*. 0,15 моля PBr_3 и 10 капель пиридина смешивают при охлаждении льдом с солью с 0,86 моля **VIII**, 4,3 *г* пиридина и 160 *мл* эфира, перемешивают 5 час. при охлаждении, нагревают 2 часа, р-р выливают на лед, после отгонки эфира остаток смешивают с 35 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и перегоняют с паром, из дистиллата петр. эфиром извлекают 1-бромпентин-3 (**XII**), выход 30%, т. кип. 94—96°/160 *мм*, и 14% в-ва $C_5H_8Br_2$, т. кип. 135—136°/160 *мм*. Аналогично **XII** из **IX** получают 1-бромоктин-3 (**XIII**), выход 28,5%, т. кип. 96—97°/20 *мм*, и в-во $C_8H_{14}Br_2$, выход 19,7%, т. кип. 125—126°/20 *мм*. **XII** и **XIII** с **III** дают только **III**·HBr. К 0,8 моля $SOCl_2$ в 75 *мл* эфира прибавляют 0,73 моля **IX**, 0,73 моля пиридина и 75 *мл* эфира, эфир отгоняют, прибавляют еще 10 *мл* $SOCl_2$ и нагревают 1 час, в смесь вливают 400 *мл* воды, выход 1-хлороктина-3 76%, т. кип. 74°/14 *мм*. К 0,84 моля NaJ в 250 *мл* ацетона добавляют при 20° 0,56 моля 1-хлороктина-3, нагревают 20 час., выход 1-йодоктина-3 (**XIV**) 42%, т. кип. 102—103°/10 *мм*. К 1,5 моля 1-натрийгексина-1 (**XV**) в 2,5 *л* жидкого NH_3 прибавляют 1,5 часа 1,5 моля $Cl(CH_2)Br$, перемешивают 3 часа, выход 1-хлорнонина-4 (**XVI**) 30%, т. кип. 115°/40 *мм*. Аналогично **XIV** получают 1-йоднонин-4 (**XVII**), выход 63%, т. кип. 119—120°/14 *мм*. Из 2,7 моля **XV** в 3,5 *л* NH_3 и 2,8 моля

$Cl(CH_2)_4Br$ аналогично **XVI** получен 1-хлордецин-5, выход 46%, т. кип. 131°/30 *мм*; последний превращают в 1-йоддецин-5 (**XVIII**), выход 80%, т. кип. 140—142°/15 *мм*. 1-хлордецин-5 с **III** (19 час., кипение) дает только **III**·HCl. К р-ру 0,22 моля **III** в 250 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 0,2 моля **X**, через 24 часа (20°) получают 97% ЧГС **III·XIV**, т. пл. 196—197° (из сп.). Аналогично получены (приведены ЧГС, время, т-ра р-ции в °С, выход в %, т. пл. в °С): **III·XI**, 2 часа, 29, 95, 161—162; **III·X**, 7 дней, 20, 19, 136—137 (14 дней, 20°, выход 50%); **III·XVII**, 7 дней, 20, 75, 118—129 (из хлф.); **III·XVIII**, 7 дней, 20, 85, 115—132 (разл.; из хлф.); **III**·C_2H_5Br, 67 час., кипение, 90, 162 (2 дня, 20°, выход 90%); **III**·*н*-C_4H_9Br, 10 час., кипение, 43, 153—158; **III**·*н*-$C_8H_{17}Br$, 12 дней, 20, 60, 138—156 (разл.). К 0,11 моля **III** в 180 *мл* спирта прибавляют 0,1 моля **X**, через 4 часа р-р смешивают с 40 *мл* 38%-ной HCl, выход 1-аминопропина-2 (**XIX**) 54%, т. кип. 85°; оксалат, т. пл. 140—141°. Аналогично получены **I** (приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. оксалата в °С): 1-аминогептин-2, 63, 95/50, 160—161; 1-аминооктин-3, 48, 66/8, 153—154; 1-аминононин-4, 14,8, 86/10, 143—144; 1-аминодецин-5, 21, 105/13, 135—136. Смесь 6 *мл* спирта, 0,02 моля **XIX** и 0,024 моля CS_2 нагревают 1 час, выход **V** (алкил = CH_3) 92%, т. пл. 124° (не испр.: из сп.). Аналогично получен **VI** (алкил = C_5H_{11}), выход 90%, т. пл. 93° (не испр.; из сп.). 0,1 моля соли **III·II** растворяют в смеси 1,6 моля 85%-ной HCOOH и 1 моля 35%-ного CH_2O, нагревают 5—7 час., подщелачивают NaOH, эфиром извлекают **VI** (приведены R, выход в %, т. кип. в °С, т. пл. оксалата в °С): пропин-2-ил-1, 52, 78—80, 122—123; гептин-2-ил-1, 56, 111/90, 107—108; октин-3-ил-1, 25, 81/10, 136—137; нонин-4-ил-1, 15, 98/10, 131—132; децин-5-ил-1, 35, 110/11, 128—129. Взаимодействием **VI** с CH_3J в спирте получены $RN(CH_3)_3J$ (приведены R, т. пл. в °С): пропин-2-ил-1, 180 (из сп.); гептин-2-ил-1, 122 (из сп.).

Е. Цветков

68764. Синтез 9,11-диоксононадеканкарбоновой кислоты. Структура стеркуловой кислоты. Нараянан, Уидон (A synthesis of 9:11-dioxononadecanoic acid. The structure of sterculic acid. Narayanan V. V., Weedon B. C. L.), Chemistry and Industry, 1957, № 13, 394 (англ.)

9,10-Диоксононадеканкарбоновая к-та (**I**), образующаяся при озонолизе стеркуловой к-ты, получена следующим образом. Децин-1 с $ClCO(CH_2)_7COOC_2H_5$ дает кетоэфир $CH_3(CH_2)_7C{\equiv}CCO(CH_2)_7COOC_2H_5$ (выход 40%), который после обработки разб. спирт. KOH и кислотного гидролиза превращается в **I**, общий выход 20%, т. пл. 57,5—58°; Cu-соль этилового эфира **I**, т. пл. 90—91°. Приведен ИК-спектр **I**.

Н. Куплетская

68765. Изучение хризантемовой кислоты. Часть V. Синтез *цис*-кароновой кислоты. Мацуи, Мияно (Studies on chrysanthemic acid. Part V. A synthesis of *cis*-caronic acid. Matsui Masanao, Miyano Masateru), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, **20**, № 3, 135—138 (англ.)

Цис-кароновая к-та (**I**) получена конденсацией метилового эфира α,β-дибромизовалериановой к-ты (**II**) с малоновым эфиром (**III**), ацетоуксусным эфиром (**IV**) или с этиловым эфиром циануксусной к-ты (**V**) с последующим гидролизом и декарбоксилированием продукта конденсации. **II** (т. кип. 96°/12 *мм*, $n^{15}D$ 1,5080) получен действием Br_2 на метиловый эфир диметилакриловой к-ты в CCl_4. Смесь 100 *г* **II**, 86,3 *г* **III** и CH_3ONa (из 24,8 *г* Na в 300 *мл* CH_3OH) кипятят 10 час., после обычной обработки удаляют р-ритель и нагревают 10 мин. при 180°, получают изопропенилянтарную к-ту и ангидрид **I** (**VI**), который после растворения в горячей воде дает **I**, т. пл. 173—174° (разл.; из воды). При взаимодействии **II** с **III** в присутствии р-ра CH_3ONa, подкислении и последующем кипячении (1 час) получают не **I**, а теребиновую к-ту (**VII**), т. пл. 174—175. **I** при перегонке дает **VI** (т. кип. 154°/15 *мм*, т. пл. 56°), а при обработке кипящей HBr превращается в **VII**. При 6 час. кипячения **II** и **IV** в присутствии CH_3ONa получают **I** и изопропилиденянтарную к-ту. При аналогичном взаимодействии **II** с **V** получают только **I**. Нагревание метилового эфира **I** (получен из **I** и CH_2N_2) с CH_3ONa в небольшом кол-ве CH_3OH до 160° приводит к **I**, а не к *транс*-кароновой к-те. Часть IV см. РЖХим, 1957, 15272.

Н. Кологривова

68766. Получение β-циклопентилпропионовой кислоты. Панкрацио (Preparazione dell acido B-ciclopentilpropionico. Pancrazio G.), Boll. chim. farmac., 1957, **96**, № 4, 145—148 (итал.; рез. англ.)

β-Циклопентилпропионовая к-та (**I**) получена с высоким выходом из β-(циклопентанон-2-ил)-пропионовой к-ты (**II**) восстановлением по Хуанг — Минлону. Из 150 *г* **I**, 65 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$, 96 *г* KOH в 500 *мл* $HO(CH_2)_2OH$ (т-ра до 195°) получают 120—125 *г* **I**, т. кип. 146—154°/20 *мм*. Восстановление **II** в **I** по Клемменсену идет с меньшим выходом и не всегда гладко.

В. Дашунин

68767. Исследования в области полиметиленовых циклов. XXIII. Синтез и превращения дигидразонов циклогексан- и циклопентандионов. XXIV. Взаимодействие циклопентан- и циклогександионов с диметилгидразином. Домнин Н. А., Глебовская Н. С., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 656—665; 665—668

XXIII. Синтезированы дигидразоны (ДГ) циклопентандиона-1,2 (**I** — кетон) (ДГ, выход 93%, т. пл. 89—90° (из бзл.), циклогександиона-1,2 (**II** — кетон) (ДГ, выход 72%, т. пл. 63—64° (из сп.)) и циклогександиона-1,4 (**III** — кетон) (ДГ, выход 95%, т. пл. 112°, т. возг. 60°/5 *мм*). Показано, что **I** и **II** не дают моногидразонов, а **III** с 1 молем $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ образует гидразокетазин (**IV**), т. разл. ~200°. Циклогександион-1,3 (**V**) и 5,5-диметилциклогександион-1,3 (**VI**) с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ образуют не гидразоны, а в-ва состава $C_6H_8N_2$ (**VII**) (т. разл. ~200° (из сп.)) и $C_8H_{10}N_2$ (**VIII**) (т. разл. ~268° (из сп.)) соответственно. Характер взаимодействия **II**, **III**, **V** и **VI** с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ авторы объясняют на основании стереохим. факторов. Приведены кривые ИК-спектров **IV**, **VII** и **VIII**, диметилпиразола, 1,3,5-триметилпиразола, ДГ **I**, **III** и диацетила.

XXIV. Получены моно-1,1-диметилгидразоны (МДМГ) и *бис*-1,1-диметилгидразоны (БДМГ) **I** (МДМГ, выход 23%, т. кип. 74—75°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5122, d_4^{20} 1,0262; БДМГ, выход 21,5%, т. кип. 95—97°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5278, d_4^{20} 0,9864), **II** (МДМГ, выход 37%, т. кип. 86—87°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5155, d_4^{20} 1,0532; БДМГ, выход 50%, т. кип. 109—110°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5243, d_4^{20} 0,9846) и **III** (БДМГ, т. возг. 55°/2 *мм*, т. пл. 63—65°). **V** и **VI** с $(CH_3)_2NNH_2$ дают МДМГ **V** (т. пл. 142—143°, т. возг. 150°/10 *мм*) и МДМГ **VI** (выход 30%, т. пл. 162—163° (из абс. сп.)), но не образуют БДМГ. Характер взаимодействия **II**, **III**, **V** и **VI** с $(CH_3)_2NNH_2$ также определяется стереохим. факторами. Сообщение XXII см. РЖХим, 1957, 30446.

С. Кустова

68768. Разложение перекисей 1-фенилциклогексила. Хей, Стерлинг, Вильямс (The decomposition of 1-phenylcyclohexyl peroxides. Hey D. H., Stirling C. J. M., Williams Gareth H.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1054—1058 (англ.)

Синтезированы гидроперекись 1-фенилциклогексила (**I**) и перекись ди-(1-фенилциклогексана) (**II**) и изучено их термич. разложение. **I** получена при действии на 1-фенилциклогексанол (**III**) 86%-ной H_2O_2 и конц. H_2SO_4, выход 75%, т. пл. 60° (из петр. эф.). Получить **I** окислением **III** смесью 30%-ной H_2O_2 и конц. H_2SO_4 не удалось. Обработка **I** 15%-ной H_2SO_4 приводит к

циклогексанону и фенолу. II синтезирован нагреванием 5 час. 1,5 *г* III с 0,8 *г* I при 80° в присутствии каталитич. кол-ва *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, выход 0,35 *г*, т. пл. 123—124° (из сп.). При кипячении в р-ре C_6H_5Cl (6 дней) или C_5H_5N (2 недели) II разлагается, давая *н*-пентилфенилкетон (IV) (выход 37 и 21% соответственно, т. кип. 148°/22 *мм*; семикарбазон, т. пл. 130°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 166,5°), 1,10-дибензоилдекан (V) (т. пл. 96—97° (из бзл.-эф.)) и кетон неустановленного строения с т. пл. 104,5° (из CH_3OH). Разложение I при кипячении 60 час. в р-ре C_6H_5Cl приводит к IV, а при нагревании 2 часа при 100° с $FeSO_4$ в водн. спирте образуется V, выход 22%. Авторы считают, что разложение I идет по схеме, ранее предложенной для гидроперекиси 1-метилциклогексила (Hawkins, Young, J. Chem. Soc., 1950, 2804). Приведен ИК-спектр II. Н. Куплетская

68769. **Присоединение изопентенилмагнийхлорида к циклогексанону. Манделл** (Addition of isopentenyl magnesium chloride to cyclohexanone. Mandell Leon), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 2, 150—152 (англ.)

Присоединение $(CH_3)_2C=CHCH_2MgCl$ к циклогексанону сопровождается перегруппировкой и приводит не к нормальному аддукту, а к 3-метил-3-(1'-оксициклогексенил)-бутену-1 (I), выход 40%, т. кип. 93—95°/8 *мм*. Строение I подтверждено ИК-спектром, озонолизом и образованием 3-метил-3-(циклогексен-1'-ил)-бутена-1 при дегидратации I. Приведены ИК- и УФ- спектры I. С. Кустова

68770. **(1'-ацетоксивинил)-циклогексен-1 в реакции диенового синтеза. Муссерон, Винтерниц, Бальмосьер** (Quelques condensations diéniques avec l' (acétoxy-I-vinyl)-I-cyclohexène. Mousseron Max, Winternitz François, Balmossière Claude), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 18, 1328—1329 (франц.)

Действием изопропенилацетата на 1-ацетилциклогексен в присутствии конц. H_2SO_4 получен (1'-ацетоксивинил)-циклогексен-1 (I), т. кип. 105—110°/20 *мм*, который реагирует с этиленовыми соединениями по Дильсу — Альдеру, давая аддукты, гидролизуемые в замещ. декалоны-4. I с малеиновым ангидридом дает декалон-4-дикарбоновую-1,2 к-ту, т. пл. 190—193°. Из I и метилакрилата при 150° с последующим омылением образовавшегося аддукта (т. кип. 105—110°/0,05 *мм*) получена известная *транс*-декалон-4-карбоновая-1 к-та (II). *Транс*-строение аддукта доказано также восстановлением метилового эфира II (т. пл. 54—55°) по описанному методу (J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 909) в метиловый эфир декагидронафтойной-1 к-ты (III — к-та) (т. кип. 110°/0,03 *мм*); III (т. пл. 96—98°; амид, т. пл. 206—208°) превращена по Шмидту и Шоттен — Бауману в бензоильное производное описанного *транс-транс*-1-декалиламина. На основании этих данных авторы полагают, что щел. гидролиз первоначально образовавшихся енолацетатов приводит к декалонам *транс*-строения. I с акрилнитрилом и акролеином образует с невысоким выходом нитрил декалон-4-карбоновой-1 (или 2) к-ты; динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 160—161° или соответственно 1-(или-2-формилдекалон-1; *бис*-ДНФГ, т. пл. 225° (разл.). I с *п*-бензохиноном дает моноаддукт, т. пл. 117—119°, восстановленный Zn в CH_3COOH до 9-ацетокси-1,4-диоксо-$\Delta^{9(14)}$-додекагидрофенантрена, т. пл. 116—117°; с большим избытком I получается диаддукт, т. пл. 238—240°. I с цитраконовым ангидридом образует аддукт, т. пл. 142—143°, омылением которого получена 1-(или 2)-метилдекалон-4-дикарбоновая-1,2 к-та (IV), т. пл. 167—169°; ди-S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 147—148°. Действием CH_2N_2 на IV получен диметиловый эфир IV (V), т. пл. 101—102°; ДНФГ, т. пл. 212—213°; из IV и CH_3COCl получен ангидрид IV, т. пл. 158—159°; фенилимид, т. пл. 210—211° (разл.), гидролизом которого получена IV. V при обработке N-бромсукцинимидом образует бромид, который при кипячении с коллидином образует смесь оксосоединений. Из этой смеси получены ДНФГ с т. пл. 182—185° (VIa) и с т. пл. 194—195° (VIб). (1'-хлорвинил)-циклогексен-1 дает с акриловой к-той 4-хлор-$\Delta^{4(10)}$-октагидронафтойную-1 (или 2) к-ту; S-бензилтиоурониевая соль, т. пл. 131—133°. В. Дашунин

68771. **Димеризация окиси мезитила. Новый тип диеновой реакции. Брауде, Гофтон, Лоу, Уэйт** (The dimerisation of mesityl oxide. A novel type of diene addition. Braude E. A., Gofton B. F., Lowe G., Waight E. S.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4054—4060 (англ.)

Окись мезитила (I) при обработке Li наряду с другими продуктами образует димер — 2-ацетил-1,3,3,5-тетраметилциклогексен-5-ол-1 (II), идентичный полученному ранее (Braude, Cole, J. Chem. Soc., 1952, **1425**) при действии $(CH_3)_2C=CHLi$ на I. Строение II вытекает из ИК-спектра, указывающего на присутствие в нем OH-группы и изолированной CO-группы, соединенных H-связью; из гидрирования над Pt (из PtO_2) в этилацетате, приводящего к 2-ацетил-1,3,3,5-тетраметилциклогексанолу-1 (III) (т. пл. 76° (из водн. CH_3OH)); из гидрирования над Pt (из PtO_2) в CH_3COOH, сопровождающегося гидрогенолизом OH-группы и приводящего к 1-ацетил-2,2,4,6-тетраметилциклогексану (IV) (т. кип. 94—96°/13 *мм*, $n^{22}D$ 1,4559); из дегидратации перегонкой при 0,2 *мм* над следами J_2 с образованием 4-ацетил-1,5,5-триметил-3-метиленциклогексена (V) (т. кип. 104°/15 *мм*, $n^{17}D$ 1,4942) и из дегидратации безводн. $(COOH)_2$ (100°, 2 часа) с образованием смеси, состоящей из 45% V и 55% 1-ацетил-2,4,6,6-тетраметилциклогексадиена-1,3 (VI). Присутствие изолированной CO-группы в II подтверждено УФ-спектром, а также восстановлением $LiAlH_4$, которое сопровождалось дегидратацией и приводило к 4-(1'-оксиэтил)-1,5,5-триметил-3-метиленциклогексену (VII), т. кип. 76°/15 *мм*, $n^{23}D$ 1,4770 и восстановлением III $LiAlH_4$ в 2-(1'-оксиэтил)-1,3,3,5-тетраметилциклогексанол, т. пл. 104° (из петр. эф.). CO-группа в II сильно экранирована наличием четырех α-заместителей: II не реагирует с реактивом Бреди и не дает кетонных производных. Структура II окончательно подтверждена дегидрированием тетрахлорбензохиноном-1,2 (VIII) (0,80 *г* II, 5,0 *г* VIII, 6 *мл* C_6H_6, кипячение 20 час.), приведшим к 2,3,4,6-тетраметилацетофенону (IX) (выход 59%, $n^{22}D$ 1,5256; при окислении KClO дал 2,3,4,6-тетраметилбензойную к-ту, т. пл. 165° (из петр. эф.)), который был синтезирован по Фриделю — Крафтсу из изодурола, выход 61%, т. кип. 135—137°/16 *мм*, 74°/0,3 *мм*, $n^{21}D$ 1,5248. Образование II, по-видимому, представляет собой диеновый синтез, при котором одна молекула I реагирует как диенофил, а другая в форме Li-енолята как диен. Аналогичную димеризацию под влиянием Li претерпевает и 3-метилбутен-2-аль (X), образуя (с одновременной дегидратацией) 4-формил-1,5,5-триметилциклогексадиен-1,3 (XI). По мнению авторов, «смешанный» диеновый синтез такого рода может лежать в основе биосинтеза моноциклич. терпенов: так, из X и енолята пентен-3-она-2 получится оксисоединение, которое при дегидратации превратится в дегидроцитраль. К перемешиваемой суспензии 14 *г* Li в сухом эфире в атмосфере N_2 прибавляют 15 *г* I, затем, когда р-ция начнется, еще 85 *г* I с такой скоростью, чтобы смесь кипела. Перемешивают 1 час, отфильтровывают непрореагировавший Li, прибавляют 10%-ный NH_4Cl и после перегонки и вымораживания получают II, выход 4 *г*, т. пл. 73° (из пентана). К перемешиваемому р-ру 100 *г* I в 500 *мл* эфира прибавляют 3,5 *г* Li, кипятят 3 часа и по-

лучают II, выход 10,7 *г*. Перемешивают смесь 1,8 *г* X, 0,07 *г* Li и 25 *мл* эфира в атмосфере N_2 и получают XI, выход 0,8 *г*, т. кип. 80°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5000; 2,4-динитрофенилгидразон (XII), т. пл. 200—201° (из этилацетата-петр. эф.). К р-ру CH_3MgBr (из 6,5 *мл* CH_4Br и 2,4 *г* Mg) в 100 *мл* эфира при 0° прибавляют р-р 8 *г* 3-метилциклогексен-2-она в 100 *мл* эфира и получают 1,3-диметилциклогексен-2-ол (выход 100%, т. кип. 25—26°/1 *мм*, $n^{19}D$ 1,4764), р-р 4,2 *г* которого в 10 *мл* C_5H_5N обрабатывают смесью 8 *мл* $POCl_3$ и 20 *мл* C_5H_5N и получают 1-метил-3-метиленциклогексен (XIII), выход 62%, т. кип. 135—136°, $n^{22}D$ 1,4732. Приведены ИК-спектры II—IV, VII и IX и УФ-спектры II, V, VII, IX, XII и XIII. В. Андреев

68772. Присоединение насыщенных кетонов к α-этиленовым альдегидам по реакции Михаэля. Колонж, Дрё, Тьер (Réaction d'addition de Michael entre aldéhydes α-éthyléniques et cétones saturées. Colonge Jean, Dreux Jacques, Thiers Michel), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 19, 1425—1427 (франц.)

При взаимодействии 0,5 моля акролеина (I) или $CH_3CH{=}CHCHO$ (II) с 4 молями $CH_3COC_2H_5$ (III), $CH_3COC_3H_7$ (IV) или $CH_3COCH(CH_3)_2$ (V) при 50—60° в присутствии 10—15 *мл* 2 н. р-ра KOH в CH_3OH получены алкилзамещ. циклогексен-2-оны, строение которых доказано во всех случаях гидрированием в соответствующие замещ. циклогексаноны. Р-ция протекает через промежуточное образование по Михаэлю δ-кетоальдегидов $CH_3COC(RR')CH(R'')CH_2CHO$ (R,R' и R''-H, CH_3 или C_2H_5), которые можно выделить в определенных условиях. Этим методом получены: 1-метилциклогексен-3-он-2 (из I и III), выход 40%, т. кип. 90—94/18 *мм*; 1,2-диметилциклогексен-4-он-3 (VI) (из II и III), выход 35%, т. кип. 85°/18 *мм*, $n^{21}D$ 1,5242, d_4^{21} 0,907 (семикарбазон (СК), т. пл. 208°); 1-этилциклогексен-3-он-2 (из I и IV), выход 20%, т. кип. 80—85°/15 *мм* (динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 150°); 1-метил-2-этилциклогексен-4-он-3 (VII) (из II и IV), выход 30%, т. кип. 95—98/°15 *мм*; ДНФГ, т. пл. 120°); 1,1-диметилциклогексен-3-он-2 (из I и V), выход 12%, т. кип. 85—90/20 *мм* (ДНФГ, т. пл. 172°; 1,2,2-триметилциклогексен-4-он-3 (из II и V), выход 22%, т. кип. 90—95°/15 *мм*; СК, т. пл. 171°. Строение VI доказано гидрированием в 1,2-диметилциклогексанон-3 (СК, т. пл. 204°), который при восстановлении Na дал известный 1,2-диметилциклогексанол-1, превращенный в *о*-ксилол дегидратацией и дегидрированием. VII при гидрировании дает 1-метил-2-этилциклогексанон-3, т. кип. 106°/21 *мм*. В. Дашунин

68773. Дегидратация циангидрина 2-фенилциклогексанона: нитрил 6-фенил-Δ¹-циклогексенкарбоновой кислоты и нитрил 2-фенил-Δ¹-циклогексенкарбоновой кислоты. Парем, Моултон, Цуккербраун (The dehydration of 2-phenylcyclohexanone cyanohydrin: 6-phenyl-Δ¹-cyclohexenecarbonitrile and 2-phenyl-Δ¹-cyclohexenecarbonitrile. Parham William E., Moulton Wilbur N., Zuckerbraun Alexander), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 72—77 (англ.)

В противоположность прежним исследованиям (Goldschmidt S., Veer W. L. C., Rec. trav. chim., 1948, **67**, 489; Boekelheide V., Schilling W. M., J. Amer. Chem. Soc. 1950, **72**, 712; РЖХим, 1954, 34109) показано, что дегидратация твердого изомера циангидрина 2-фенилциклогексанона (I) (выход из 2-фенилциклогексанона 44—46%, т. пл. 114—115° (из бзл.-петр. эф.)) с помощью $SOCl_2$ и C_5H_5N или $POCl_3$ и C_5H_5N приводит к нитрилу 6-фенил-Δ¹-циклогексенкарбоновой к-ты (II) (выход в первом случае 66%, во втором 77—83%, т. пл. 42—43°), а не к нитрилу 2-фенил-Δ¹-циклогексенкарбоновой к-ты (III). Аналогичная дегидратация жидкого изомера I привела к смеси II и III, выход 31—42%. Строение II установлено по УФ-спектру и окислением щел. $KMnO_4$, приводящим к α-фениладипиновой к-те. При обработке II 10%-ной H_2O_2 (2 дня при 30—40°) образуется амид 6-фенил-Δ¹-циклогексенкарбоновой к-ты (выход 54%, т. пл. 141—142°), который действием HNO_2 превращен в 6-фенил-Δ¹-циклогексенкарбоновую к-ту (IV) (выход 100%, т. пл. 163—164°), полученную также с 78%-ным выходом прямым гидролизом II смесью H_2SO_4-CH_3COOH. Изомеризация этилового эфира IV в этиловый эфир 2-фенил-Δ¹-циклогексенкарбоновой к-ты (V-к-та) под влиянием C_2H_5ONa или *изо*-C_3H_7ONa не происходила, но II при кипячении 24 часа с *изо*-C_3H_7ONa на 74% изомеризовался в III (т. кип. 131°/1,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,5716), который устойчив к окислению $KMnO_4$ (тетразамещ. олефин). Гидролиз III кипячением (24 часа) с H_2SO_4-CH_3COOH приводит к смеси неизмененного III (выход 30%), амида V (VI) (выход 11%, т. пл. 144—145° (из бзл.)), 1-фенил-Δ¹-циклогексена (VII) (выход 19%, т. кип. 69°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5663), IV и V (общий выход 6%) и, вероятно, амида 2-фенил-Δ²-циклогексенкарбоновой к-ты (VIII), выход 3%, т. пл. 107—109° (из бзл.-петр. эф. и водн. сп.). Строение VI установлено УФ- и ИК-спектрами и гидрированием над скелетным Ni-катализатором в известный амид *цис*-2-фенилциклогексанкарбоновой к-ты, выход 59%, т. пл. 81—82° (из петр. эф.). Обработка VI HNO_2 привела к чистой V, выход 40%, т. пл. 133—134° (из бзл.-петр. эф. и из водн. сп.). Так как II термодинамически менее устойчив, чем III, то направление дегидратации I является кинетически контролируемым, и конфигурация II и III может быть выведена, исходя из конфигурации исходного циангидрина и стереохимии самой р-ции. Поскольку при дегидратации OH-группа в I с инверсией обменивается на Cl-атом с последующим *транс*-элиминированием HCl, то, вероятно, что твердый I является *транс*-изомером (по отношению к C_6H_5- и CN-группам), а жидкий I содержит преобладающее кол-во *цис*-изомера. При действии Mg-органич. соединений на III происходит 1,2-присоединение: из C_6H_5MgBr и III после кипячения 20 час. получен 1-фенил-2-бензоил-Δ¹-циклогексен (IX), выход 45%, т. пл. 110—111° (из сп.), а из $C_6H_5CH_2MgCl$ и III — 1-фенил-2-фенилацетил-Δ¹-циклогексен (X), выход 75%, т. кип. 150—170°/0,03 *мм*, $n^{25}D$ 1,5886; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 45—58° (из сп.). Напротив, р-ция II с Mg-органич. соединениями приводит к продуктам как 1,2-, так и 1,4-присоединения. К 75 *мл* абс. CH_3OH, насыщ. HCl (газом), прибавляют 0,0055 моля II и 0,1 *г* воды, кипятят 16 час., барботируя через смесь HCl (газ), разбавляют водой, экстрагируют $CHCl_3$ и получают метиловый 6-фенил-Δ¹-циклогексенимидоэфир, выход 38%, т. пл. 131—132°, который при гидролизе водн. р-ром NaOH дал IV. Из II и CH_3MgBr получают 6-фенил-1-ацетил-Δ¹-циклогексен (XI), выход 56,5%, т. кип. 110°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5610; ДНФГ, т. пл. 164° (из водн. сп.); оксим, т. пл. 123,5—124°. Обрабатывают II C_2H_5MgBr как обычно, эфирный р-р упаривают до небольшого объема, выделившееся масло кипятят 12 дней со смесью лед. CH_3COOH-HBr, выливают в воду и получают 6-фенил-2-этилциклогексанкарбоновую-1 к-ту, выход ~3%, т. пл. 106° (из петр. эф.). Оставшийся эфирный р-р упаривают досуха и получают 6-фенил-1-пропионил-Δ¹-циклогексен (XII), выход 62%, т. кип. 121°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5500; ДНФГ, т. пл. 160—161° (из сп.-хлф.). Из C_6H_5MgCl и II получают 6-фенил-1-бензоил-Δ¹-циклогексен (XIII), выход 86%, т. пл. 95—96° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 195° (из этилацетата-петр. эф.). Из $C_6H_5CH_2MgCl$ и II получают нитрил 6-фенил-2-бензилциклогексанкарбоновой-1 к-ты (XIV — к-та), выход 42%, т. пл. 74—75° (из сп.); последний при действии H_2O_2 превращается в амид XIV (выход 94%, т. пл. 189—190° (из хлф.-петр. эф.)), при обработке HNO_2 давший XIV, выход 95%, т. пл. 143—144°. Определены кон-

станты диссоциации IV, V, а также *цис-транс*-коричных, бензойной и фенилпропиоловой к-т. Приведены УФ-спектры II, III, V—XIII, ДФГ X—XIII и ИК-спектры VI, IX, X. В. Андреев

68774. **Получение гидроароматических соединений на основе продуктов диенового синтеза. IV. Действие магнийорганических соединений на эфиры циклогексен-4-дикарбоновых кислот. Сопов Н. П.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 6, 1602—1609

При действии CH_3MgJ (I) на *цис*- и *транс*-диметиловые эфиры циклогексен-4-дикарбоновой к-ты (*цис*- и *транс*-II) получены соответственно *цис*- и *транс*-1,2-диацетилциклогексены-4 (*цис*- и *транс*-III), которые с избытком I превращаются в соответствующие *цис*- и *транс*-гликоли (*цис*- и *транс*-IV). При синтезе *цис*-III побочно выделен непредельный кетон, которому приписывается строение *цис*-1-ацетил-2-изопропенилциклогексена-4 (*цис*-V). *Цис*-IV легко дегидратируется, давая соответствующий тетраметилгексагидроизобензофуран (VI). При нагревании с $(CH_3CO)_2O$ *цис*- и *транс*-IV отщепляют 2 молекулы воды, превращаясь в *о*-диизопропилбензол наряду с олефинами. Аналогично при действии I на диметиловый эфир *цис*-4-метилциклогексен-4-дикарбоновой к-ты (VII — эфир, *цис*-VIII — к-та) получен соответствующий гликоль (IX), который при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ дает смесь ароматич. и непредельных углеводородов. При перегонке без вакуума IX циклизуется в гомолог VI (X). При действии I на диметиловый эфир *цис*-3,6-диметилциклогексен-4-дикарбоновой к-ты (XI — эфир, *цис*-XII — к-та) и на диэтиловый эфир *транс*-XII (XIII) получаются только непредельные кетоны. Из 6 *г* Mg, 35,5 *г* I и 31,5 *г* *цис*-II получено 3,5 *г* *цис*-III, т. пл. 70° (из водн. CH_3OH), и 5,3 *г* V, т. кип. 93—95°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4908, d_4^{20} 0,9660. Из *цис*-III с I получен *цис*-IV, выход 51%, т. пл. 119,5—120,5° (из водн. CH_3OH). *Цис*-IV получен также с выходом 76,9% при действии 5 молей I на *цис*-II. При перегонке *цис*-IV с 10%-ным р-ром $(COOH)_2$ получен VI, выход 28%, т. кип. 97,5—98,5°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4778, d_4^{20} 0,9441. Из 6 *г* Mg, 35,5 *г* CH_3J и 23,5 *г* *транс*-II получено 5,4 *г* *транс*-III, т. пл. 114° (из водн. CH_3OH), и 7 *г* *транс*-V (т. кип. 91—92°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4872, d_4^{20} 0,9630), строение которого подтверждено ИК-спектром. Действием I на *транс*-III получен *транс*-IV, выход 55,8%, т. пл. 105—106° (из водн. CH_3OH), который образуется с выходом 66,6% при прямом действии избытка I на *транс*-II. Взаимодействием I с диметиловым эфиром *цис*-3-метилциклогексен-4-дикарбоновой к-ты (*цис*-XIV — к-та) выделен кетоэфир с т. пл. 53—54,5°, дикетон с т. пл. 101—102°, *цис*-1-ацетил-2-изопропенил-6-метилциклогексен-4 (т. кип. 100—102°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4838, d_4^{20} 0,9349) и, после нагревания смеси продуктов р-ции с $(CH_3CO)_2O$, гомолог VI (т. кип. 103,5—104,5°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4745, d_4^{20} 0,9302), образовавшийся в результате дегидратации гликоля. Из пиперилена и диэтилфумарата (XV) синтезирован диэтиловый эфир *транс*-XIV (т. кип. 152—153°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4604, d_4^{20} 10409), из которого при действии I получен дикетон, т, пл. 97,5—98,5° (из водн. CH_3OH). При взаимодействии VII с I образовался IX с выходом 61,8%, т. пл. 81,5—82,5° (из водн. CH_3OH). Нагреванием IX с $(CH_3CO)_2O$ (6 час. при 180—200°) получен X, выход 67%, т. кип. 103—105°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4778, d_4^{20} 0,9268. При взаимодействии VII с меньшим кол-вом I с выходом 42% образуется *цис*-1-ацетил-2-изопропенил-4-метилциклогексен-4 (*цис*-XVI), т. кип. 110—112°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4830, d_4^{20} 0,9355, строение которого не доказывалось. Действием XV на изопрен получен диэтиловый эфир *транс*-VIII (т. кип. 160—161°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4620, d_4^{20} 1,0480), который с избытком I образует *транс*-IX, выход 95,4%, т. пл. 95—96° (из водн. CH_3OH), а с меньшим кол-вом I дает транс-XVI, выход 52,5%, т. кип. 106—108°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4851, d_4^{20} 0,9432. При действии I на XI выделен *цис*-1-ацетил-2-изопропенил-3,6-диметилциклогексен-4 (*цис*-XVII), выход 37,5%, т. кип. 109—110°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4830, d_4^{20} 0,9297. Из дипропенила и XV синтезирован XIII, т. кип. 148,5—149,5°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4650, d_4^{20} 1,0389, из которого с I получен *транс*-XVII, выход 37,8%, т. кип. 103,5—104°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4905, d_4^{20} 0,9376. А. Кост

68775. **Конденсация окиси мезитила в гетерогенной среде. Виман, Са Лэ Тхи Туань** (Condensation de l'oxyde de mésityle en phase héterogène. Wiemann Joseph, Sa-Le Thi Thuan, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 696—697; 697—698 (франц.)

1. Нагревание 200 *г* окиси мезитила (I) с 150 *г* безводн. $Ba(OH)_2$ (130°, 14 час.) приводит к смеси, из которой выделены 75 *г* 1-ацетил-2,2,4,6-тетраметилциклогексадиена-4,6 (II), т. кип. 123—125°/12 *мм*, $n^{24}D$ 1,520, d_4^{24} 0,958; семикарбазон (СК), т. пл. 155—156°, 20 *г* изофорона (III) и ацетон (IV); 30 *г* I остается неизменной. Строение II доказано: а) расщеплением Br_2 и NaOH с образованием 2,2,4-триметилциклогексадиен-4,6-карбоновой к-ты, при озонолизе которой получены 2,2-диметил-4-кетопентановая к-та (V) (*п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 176—177°) и α,α-диметилянтарная к-та (VI); б) поглощением 2 молей H_2 над скелетным Ni; в) положительной йодоформенной пробой; г) данными УФ- и ИК-спектров. При озонолизе II, помимо V и VI, получена к-та $C_{10}H_{16}O_4$, имеющая, возможно, строение $CH_3COC(H)C(CH_3)CH_2C(CH_3)_2COOH$ (с кислородным мостиком O между C(H) и C(CH_3)) и образовавшаяся в результате неполного озонирования II.

2. При нагревании 150 *мл* I (20—30 час., 95°) с 70 *г* ионообменной смолы «Allasion» образуется сложная смесь продуктов, разгонкой которой выделены 11 *г* 3,5,5 - триметил - 4-изопропилиденциклогексен-2-она (VII) (т. кип. 120—122°/12 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,5521, $d_4^{22,5}$ 0,942; СК, т. пл. 180°), 10 *г* III, 70—130 *мл* IV и ~ 20% в-ва неустановленного строения, т. кип. 135—137°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,527; СК, т. пл. 156—160°. Строение VII доказано образованием при озонолизе IV и к-ты, из которой окислением H_2O_2 и затем действием Br_2 и NaOH получена VI. Приведены УФ- и ИК-спектры II, УФ-спектры VII и СК II. В. Дашунин

68776. **Нитрование циклических кетонов алкилнитратами. Фьюэр, Шеперд, Савидес** (The nitration of cyclic ketones with alkyl nitrates. Feuer Henry, Shepherd James W., Savides Christos), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4364—4367 (англ.)

Найдено, что при нитровании циклопентанона (I), циклогексанона (II), циклогептанона (III) и циклооктанона (IV) алкилнитратами в присутствии щел. агентов образуются гигроскопичные соли циклич. α,α'-динитрокетонов, которые при действии KOBr превращаются с раскрытием цикла в бромдинитроалканы $(CH_2)n(CNO_2Br_2)_2$ (V). На примере I показано, что лучшим нитрующим агентом является амилнитрат (VI), а из щел. агентов лучше всего возогнанный в вакууме (220°/1 *мм*) *трет*-C_4H_9OK (VII); р-цию самоконденсации удается свести к минимуму, проводя процесс при —30° и используя 65% избыток щел. агента; избыток VI не влияет на выход, следы спирта влияют отрицательно. Аналогично из α-тетралона при нитровании и действии KBrO получена *о*-$HOOCC_6H_4CH_2CH_2CBr_2NO_2$ (VIII). К 0,165 моля VII в 90 *мл* тетрагидро-

фурана (IX) при —30° за 30 мин. прибавляют по каплям 0,05 моля I в IX, а затем (за 30 мин.) 0,11 моля VI в 35 *мл* IX; когда т-ра достигла 25° осадок ди-К-соли 2,5-динитроциклопентанона (X) фильтруют в токе N_2, промывают 70 *мл* X, 50 *мл* эфира, сушат в вакууме и осаждают метанолом из воды, выход 75%, т. всп. 259—261°. При употреблении $C_6H_5CH_3$, C_6H_{14} или эфира вместо X выходы ниже. Также снижает выходы замена VII на $NaNH_2$, KNH_2, *трет*-C_4H_9ONa, $C_6H_5N(CH_3)K$. К р-ру КОВr (из 27,6 *г* Br_2 и 24,8 *г* KOH в 150 *мл* воды) прибавляют при 0° 0,038 моля X в 75 *мл* воды и получают Va ($n = 2$), выход 72%, т. пл. 101—102° (из C_6H_{14}). Также из II получают Vб ($n = 3$), выход 53%, т. пл. 40—41° (из C_6H_{14}); из III получают Vв ($n = 4$), выход 54%, т. пл. 85—86° (из C_6H_{14}); из IV получают Vг ($n = 5$), выход 35%, т. пл. 35—36° (из C_6H_{14}); из α-тетралона — VIII, выход 40%, т. пл. 127—128° (из C_6H_{14}). Если X обработать при 0° р-ром $Ca(OCl)_2$, то получается 1,1,4,4-тетрахлор-1,4-динитробутан, выход 79,3%, т. пл. 50—50,5° (из водн. CH_3OH).

Ю. Волькенштейн

68777. Синтез тропона и трополона с помощью перегруппировки норкаренона в циклогептадиенон. Тамелен, Хилдал (The synthesis of tropone and tropolone via a norcarenone → cycloheptadienone rearrangement. Tamelen Eugene E. van, Hildahl George T.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4405—4412 (англ.)

Ранее (Baeyer A., Chem. Ber., 1894, **27**, 810) описано превращение гидробромида карвона непосредственно в 2,6,6-триметилциклогептадиен-2,4-он (I). Авторы осуществили синтез циклогептадиен-2,4-она (II), используя аналогичную перегруппировку. Для этого 3,5-диоксибензойная к-та (III) гидрированием превращена в 3,5-дикетогексагидробензойную к-ту (IV), этерифицированную затем в 3-этокси-5-карбэтоксициклогексен-2-он (V). Обработка V $LiAlH_4$ привела к 5-оксиметилциклогексен-2-ону (VI), превращенному далее в соответствующий тозилат (VII), который при действии щелочи (вероятно, через промежуточный норкаренон) дал II. Строение II доказано УФ-спектром (аналогичным УФ-спектру I) и гидрированием над Pt (из PtO_2) в суберон, выход 85%. При окислении II SeO_2 в CH_3COOH, воде, C_5H_5N и спирте (лучше в последнем) получен тропон (VIII), который выделен через пикрат (т. пл. 100—101,2°) или пикрилсульфонат (т. пл. 268—270° (из воды)), выход VIII 21% (при окислении в CH_3OOH) и 71—72% (при окислении в сп.). Попытка окисления II аммиачным р-ром $AgNO_3$ не дала ни VIII, ни трополона (IX). Образование VIII наблюдалось также при окислении II воздухом в щел. среде (pH 11—12, спектральный выход 38% через 96 час.), при нагревании с хинонами, напр., 2,3-дициано-5,6-дихлорбензохиноном (выход 9—10%), при каталитич. дегидрировании с Pd-черным в присутствии малеиновой к-ты (выход 18%) или малеата натрия. При попытке дегидрирования II со скелетным Ni VIII не образовывался. Наибольший выход VIII (выделен в виде бромгидрата, выход 79%) получен при обработке II Br_2 в CCl_4 на холоду с последующим 12-час. кипячением, тогда как при обработке II N-бромсукцинимидом (X) в CCl_4 VIII не образуется. Обработка II изопропенилацетатом (XI) привела к ацетату енольной формы II (XII). Взаимодействие XII с SeO_2 в C_5H_5N, с $(CH_3COO)_4Pb$ или с X в $CH_2{=}CHCH_2Br$ приводило к VIII с выходами, не превышающими 29%, тогда как при действии на XII 1 моля C_6H_5COOH в $CHCl_3$ (6 час. при 20°) выход VIII составил 55%. При аналогичной обработке XII (или II) 2 молями C_6H_5COOOH сразу образуется IX (выход ~4%). При использовании CF_3COOOH в CH_2Cl_2 при 0° выход IX (из XII) составил 26%, т. пл. 50,4—51,6° (выделен через Cu-енолят, т. пл. 319—320°). 2,0 моля III, 900 *мл* воды, 4,4 моля NaOH гидрируют при 50° и ~ 90 *ат* над скелетным Ni пониженной активности (W-1) до поглощения 1 моля H_2 (~3,5 часа) и после подкисления и экстракции этилацетатом получают IV, выход 86%, т. пл. 178,5—180° (из воды, CH_3COOH или этилацетата). Смесь 1 моля IV, 400 *мл* абс. спирта, 2400 *мл* C_6H_6 и 5 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ кипятят 36 час., отгоняя азеотропную смесь C_6H_6, воды и спирта, и получают V, выход 86%, т. кип. 125—130°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4920. Восстановление V $LiAlH_4$ приводит к VI, спектральный выход 65—75%; 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 147,0—148,5° (из абс. сп). Попытки получить из VI бициклич. кетоэфир нагреванием или обработкой минер. к-тами и щелочами не привели к определенному результату. Смесь VI, *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и C_5H_5N составляют на 12—24 часа при 0° и после обычной обработки получают VII, выход 56%, т. пл. 75,0—75,7° (из сп., эф. или CH_3COOH). К р-ру 0,07 моля VII в 1 *л* эфира прибавляют р-р 0,085 моля NaOH в 250 *мл* воды, перемешивают 16 час. при ~ 20° и после подкисления водн. слоя и экстракции получают II, выход 66%, т. кип. 40—42°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5337. Смесь 0,15 моля II, 30 *мл* XI и 1,0 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ нагревают до отгонки теоретич. кол-ва ацетона, нейтрализуют 1,0 *г* CH_3COONa и получают XII, выход 76%, т. кип. 68—69°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5117. Приведены УФ-спектры II, VI, VIII, XII и ДФГ VI.

В. Андреев

68778. Циклооктилалкиламины. Мак-Карти, Каль (Cyclooctylalkylamines. McCarthy Walter C., Kahl Raymond J.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 9, 985—987 (англ.)

С целью определения фармакологич. активности синтезированы β-циклооктилэтиламин (I), N-метил-β-циклооктилэтиламин (II), β-циклооктилизопропиламин (III) и N-метил-β-циклооктилизопропиламин (IV), являющиеся аналогами симпатомиметич. препаратов — 2-(метиламинопропил)-циклогексана («бензедрекс R») и 2-(метиламинопропил)-циклопентана («клопан R»). Циклооктанон конденсируют с $CNCH_2COOH$ в присутствии CH_3COONH_4, получают циклооктилиденциануксусную к-ту, термич. декарбоксилирование которой сопровождается перемещением двойной связи в цикл (установлено по ИК-спектру) и приводит к циклооктенилацетонитрилу (V), выход 63%, т. кип. 140,5—141,5°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4864. Восстановлением V над скелетным Ni (~20°, 3,5 *ат*) в абс. спирте, насыщ. NH_3, получают I, выход 67%, т. кип. 116—117°/23 *мм*, $n^{23}D$ 1,4884; производное с фенилтиомочевиной (ФТМ), т. пл. 83—84° (из сп.). I, взаимодействуя с хлоралем (Blicke, Lu, J. Amer. Chem., Soc., 1952, **74**, 3933), дает N-формил-β-циклооктилэтиламин (выход 81%, т. кип. 150—156°/2 *мм*, $n^{26}D$ 1,5043), восстановление которого $LiAlH_4$ приводит к II, выход 82%, т. кип. 121—122°/ /23 *мм*, $n^{26}D$ 1,4821; ФТМ, т. пл. 106—107° (из водн. сп.). При гидролизе V водно-спирт. р-ром NaOH (7 дней кипячения) образуется циклооктенилуксусная к-та (выход 73%, т. кип. 137—138°/2 *мм*, $n^{18,5}D$ 1,4939; анилид, т. пл. 84—85° (из водн. сп.), гидрирование которой над скелетным Ni (40°, 3,5 *ат*) в абс. спирте приводит к циклооктилуксусной к-те, выход 93%, т. кип. 149—150°/2 *мм*, $n^{26,5}D$ 1,4800; хлорангидрид (VI), выход 92%, т. кип. 123—127°/18 *мм*; анилид, т. пл. 130—131° (из водн. сп.). VI взаимодействием с малоновым эфиром и Mg по описанному методу (Walker, Hauser, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1386) переводят в циклооктилацетон (VII), выход 81%, т. кип. 124—125°/15 *мм*, $n^{25,5}D$ 1,4663; 2,4-динитрофенилгидразон т. пл. 126—127° (из сп.). Оксим VII (некристаллизующееся масло) при восстановлении $LiAlH_4$ дает III, выход 71%, т. кип. 126—127°/20 *мм*, $n^{23}D$ 1,4795; ФТМ, т. пл. 67,5—68,5° (из сп.). Гидрирование VII в присут-

ствии CH_3NH_2 над скелетным Ni (~20°, 3,5 *ат*) в абс. спирте приводит к **IV**, выход 58%, т. кип. 131—132°/20 *мм*, $n^{23}D$ 1,4743; ФТМ, т. пл. 90,5—91,5° (из сп.). Установлено, что **III** обладает прессорной активностью, сравнимой с активностью «клопана R». Приведен ИК-спектр **V**. Э. Будовский

68779. Изучение алициклических соединений. Часть VI. Синтез 2-фенилциклооктен-2-она. Вейль, Гинзбург (Alicyclic studies. Part VI. The synthesis of 2-phenylcyclooct-2-enone. Weil Th., Ginsburg David), J. Chem. Soc., 1957, March, 1291—1293 (англ.)

2-Фенилциклооктен-2-он (**I**), являющийся промежуточным продуктом в синтезе аналогов фенантрена, содержащих вместо бензольного ядра циклооктатетраеновый цикл, синтезирован дегидрохлорированием нитрозохлорида 1-фенилциклооктена (**II**) в оксим **I** и гидролизом последнего в **I**. **I** получен также бромированием 2-фенилциклооктанона N-бромсукцинимидом в CCl_4 (1,5 часа кипячения) с последующей обработкой коллидином. При гидролизе оксима **I** щавелевой к-той побочно образуется ω-бензоилгептановая к-та (**III**), т. пл. 84—85° (из воды), возникающая, вероятно, вследствие бекмановской перегруппировки оксима **I** в 9-членный циклич. ненасыщ. лактам, который после гидролиза (через соответствующую аминокислоту) превращается в **III**. Строение **I** доказано гидрированием над 5%-ным Pd/C в 2-фенилциклооктанон (**IV**) [т. кип. 115°/0,4 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 146° (из сп.)], идентичный с заведомым образцом, полученным окислением 1-фенилциклооктена (**V**) 30%-ной H_2O_2 в лед. CH_3COOH и конц. H_2SO_4 с последующей обработкой спирт. КОН. Строение **III** подтверждено получением ее при окислении 1-фенилциклооктанола (**VI**). **V** (т. кип. 106°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5610) синтезирован с колич. выходом дегидратацией **VI**, т. пл. 41° (из петр. эф.), полученного из циклооктанона и C_6H_5MgBr. **II** получают действием *изо*-$C_5H_{11}ONO$ в лед. CH_3COOH при 0° на **V** или **VI**, выход 19 *г* (из 21 *г* **IV**), т. пл. 95°. Нагревание **II** со спирт. КОН (15—30 мин. при 70°) приводит к оксиму **I**, т. пл. 150° (из сп.). Р-р 1,8 *г* оксима **I** в 50 *мл* $CH_3COC_2H_5$ нагревают 20 час. при 80° с 2 *мл* ацетона, 12 *мл* HCl (1 : 1) и 2 *г* Cu_2O и экстрагируют метилциклогексаном, выход **I** 0,7 *г*, т. кип. 110°/0,4 *мм*; ДНФГ, т. пл. 127° (из сп.). Приведены ИК-спектры **IV** и ДНФГ **I** и УФ-спектры ДФГ **I** и ДФГ **IV**. Часть V см. РЖХим, 1957, 63442. Л. Хейфиц

68780. Об образовании ангидро-*бис*-(3,3-диметил-2,5-диоксоциклопентана). Эскола (Über die Bildung von Anhydro-*bis*-(3,3-dimethyl-2,5-dioxocyclopentan). Eskola Salli), Suomen kem., 1957, **30**, № 3, B52—B56 (нем.)

При нагревании метилового эфира мезитоновой к-ты (т. кип. 91,5—92,5°/20 *мм*) с CH_3ONa (многочасовое стояние при ~20°, 6—10 час. на водяной бане и 4—8 час. при 130°) образуется α,α-диметил-γ-(3,3-диметил-2,5-диоксоциклопентил)-γ-валеролактон (**I**), выход 52,5%, т. пл. 154—155° (из эф.); ацетильное производное **I** (**II**), т. кип. 166°/8 *мм*, 143°/1,58 *мм*, т. пл.

IIIa; IIIб

43—45°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 266—268° (разл.). В качестве побочного продукта образуется небольшое кол-во α,α-диметил-γ-валеролактона, т. пл. 51°. **I** получают также с выходом 82% при нагревании (14 час., 150—160°) лактона α,α,γ-триметил-Δ^{β}-кротоновой к-ты с р-ром CH_3ONa. Нагревание **I** с P_2O_5 (3 часа, 145—150°) приводит к ангидро-*бис*-(3,3-диметил-2,5-диоксоциклопентану) (**III**), выход 53%, т. пл. 225,5—226° (из эф. или водн. сп.)); O-метиловый эфир (**IV**), т. пл. 170° (из эф.). **III** образуется также при нагревании **I** (7—20 час., 150—210° в присутствии воды, водн. р-ра NaOH или р-ра HCl) или 3,3-диметил-2,5-диоксоциклопентана (10 час., 110—115° и 18 час., 115—120° в присутствии пиперидина или 6 час., 160—175° в присутствии NaOH). **III** имеет строение (**IIIa**) или (**IIIб**). Приведены УФ-спектры **I**—**IV** и ИК-спектр **II**. Н. Куплетская

68781. Изомеризация полиметиленовых углеводородов под влиянием хлористого алюминия. XX. Изомеризация спиро-(4,5)-декана. Турова-Поляк М. Б., Соснина И. Е., Юдкина Т. П., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 586—589

Исследована изомеризация спиро-(4,5)-декана (**I**) при действии $AlCl_3$. Изомеризацию **I** проводят в приборе, описанном ранее (Турова-Поляк М. Б., Новицкий К. Ю., Ж. общ. химии, 1944, **14**, 337); мол. отношение **I** : $AlCl_3$ = 3 : 1, смесь перемешивают 15—18 час. Продукты р-ции после разгонки исследуют с помощью спектра комб. расс. света. **I** в условиях изомеризации дициклопентила (см. сообщение XIX, РЖХим, 1957, 37550) не изменяется. При 75° **I** превращается в *транс*-декалин (**II**), выход **II** 93—94%. При 100°, наряду с **II**, образуются продукты более глубокой изомеризации (в том числе, возможно, 2,2′-диметилбицикло-(0,3,3)-октан). Е. Караулова

68782. Производные бицикло-(1,2,2)-гептана. I. Конденсация 2-ацил-3-хлорбицикло-(1,2,2)-гептанов с малоновым эфиром и родственными соединениями. Кочетков Н. К., Хорлин А. Я., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 12, 3430—3440

Установлено, что синтезированные по описанному методу (Несмеянов А. Н. и др., Докл. АН СССР, 1952, 82, 409) из циклопентадиена (**I**) и β-хлорвинилкетонов общей ф-лы ClCH=CH_2COR 2-ацил-3-хлорбицикло-(1,2,2)-гептены-5 и полученные гидрированием последних 2-ацил-3-хлорбицикло-(1,2,2)-гептаны нормальным образом алкилируют малоновый (**II**), этилмалоновый и ацетоуксусный эфиры, образуя соответствующие 2-ацилбицикло-(1,2,2)-гептен-5-ил-(3)-малоновые, 2-ацилбицикло-(1,2,2)-гептил-(3)-малоновые, этил-2-ацилбицикло-(1,2,2)-гептил-(3)-малоновые и 2-ацилбицикло-(1,2,2)-ацетоуксусные эфиры. Строение 2-ацетил-(**III**)- и 2-бензоилбицикло-(1,2,2)-гептен-5-ил-(3)-малонового эфиров подтверждено р-цией ретродиенового распада, происходящей при т-рах выше 200°, при которой образуются **I** и соответствующий β-ацилвинилмалоновый эфир, в условиях опыта циклизующийся в 6-метил-3-карбэтокси-α-пирон [выход 8,1 *г* (из 20 *г* **III**), т. пл. 87—88° (из лигр.)] и соответственно 6-фенил-3-карбэтокси-α-пирон, выход, считая на 2-бензоил-3-хлорбицикло-(1,2,2)-гептен-5 (**IV**), 38%, т. пл. 105—106,5° (из бзл.-петр. эф.). При обработке 2-ацетилбицикло-(1,2,2)-гептил-(3)-малонового эфира (**V**) C_2H_5ONa происходит циклизация с образованием 1,3-дикето-5,8-эндометилендекалина (**VI**), который при метилировании CH_3J в присутствии C_2H_5ONa дал 2-метил-1,3-дикето-5,8-эндометилендекалин (**VII**), выход 0,53 *г* (из 2,5 *г* **VI**), т. пл. 148—149° (из водн. ацетона или этилацетата). Аналогичная циклизация 2-пропионилбицикло-(1,2,2)-гептил-(3)-малонового эфира (**VIII**) привела к смеси 2-метил-1,3-дикето-4-карбокси- и 2-метил-1,3-дикето-4-карбэтокси - 5,8-эндометилендекалина (**IX** — смесь) (выход 5,1 *г* (из 10,0 *г* **VIII**), т. пл. 116—120°), при нагревании которой с 2 н. р-ром NaOH (65—70°, 8 час.) получен **VII**, выход 52,2%. Из 78,0 *г* этил-β-хлорвинилкетона и 100,0 *г* **I** получают 2-пропионил-3-хлорбицикло-(1,2,2)-гептен-5 (**X**) (выход 91—96%, т. кип. 91—94°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4985, d_4^{20} 1,1322), гидрированием которого над 6%-ным Pd/$BaSO_4$ получают 2-пропионил-3-хлорбицикло-(1,2,2)-гептан, выход 90%, т. кип. 90—92°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4890, d_4^{20} 1,1137. Ана-

логично приготовляют 2-бутироил-3-хлорбицикло-(1,2,2)-гептан, выход 92%, т. кип. 108—110°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4860, d_4^{20} 1,0781. К Na-соли **II** (из 65 *г* **II** и 8,5 *г* Na в 400 *мл* C_6H_6) при 0° прибавляют 25 *г* 2-ацетил-3-хлорбицикло-(1,2,2)-гептана (**XI**), кипятят 12 час. (метод А), после чего получают **V**, выход 57,5%, т. кип. 137,5—139,5°/0,5 *мм*, 150—154°/1,5 *мм*, т. пл. 19—21°, $n^{20}D$ 1,4710; оксим, т. пл. 87—88° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 124—125° (из водн. сп.). К р-ру Na-соли **II** (из 33 *г* **II** и 4 *г* Na) в 150 *мл* абс. спирта при ~20° прибавляют р-р 17,3 *г* **XI** в 50 *мл* спирта, нагревают 20 час. при 45—50° (метод Б) и получают **V**, выход 64,2%. По методу Б получают: **VIII** (выход 63,5%, т. кип. 148—150°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4710; ДНФГ, т. пл. 118—119,5° (из сп.)), 2-бутироилбицикло-(1,2,2)-гептил-(3)-малоновый эфир (выход 67,5%, т. кип. 154—156°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4698); 2-этил-2-ацетилбицикло-(1,2,2)-гептил-(3)-малоновый эфир (выход 41,5% (по методу А выход 42%), т. кип. 146—147°/0,5 *мм*, 151—154°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4740 (1,4770); ДНФГ, т. пл. 103—104° (из водн. сп.)), 2-ацетилбицикло-(1,2,2)-гептил-(3)-ацетоуксусный эфир (выход 73,3%, т. кип. 144—146°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4803) и **III**, выход 78%, т. кип. 148,5—149,5°/0,3 *мм*, т. пл. 19—20°; ДНФГ, т. пл. 126—127° (из водн. сп.). Гидрируют 6,66 *г* **III** над 1 *г* 6%-ного $Pd/BaSO_4$ и получают 6,5 *г* **V**. Смесь 12,6 *г* **IV** и Na-соли **II** (из 2,3 *г* Na и 25,0 *г* **II** в 100 *мл* C_6H_6) нагревают 20 час. при 50—60°, продукт р-ции (8 *г*) омыляют р-ром 15,0 *г* KOH в 10 *мл* воды и 30 *мл* CH_3OH (1 час, 100°) и получают 6,2 *г* 2-бензоилбицикло-(1,2,2)-гептен-5-ил(3)-малоновой к-ты, т. пл. 135—137° (разл.). Медленно отгоняют спирт от р-ра 10 *г* **V** и 1,5 *г* Na в 30 *мл* спирта, сначала при ~760 *мм*, а затем при 10—15 *мм* (т-ра бани 110—130°), остаток растворяют в воде, подкисляют и после экстракции получают **VI**, выход 64,7%, т. пл. 159,5—160° (из ацетона). Если при получении **VIII** по методу Б поднять т-ру р-ции до 60°, то получают **VIII** (выход 56%), а в водн. слое — **IX** (выход 15,2 *г* из 37,2 *г* **X**), при омылении дающую **VII** с выходом 33,5%, считая на **X**. Приведены УФ-спектры **III** и **V**. Н. Беликова

68783. Некоторые продукты разложения и перегруппировки гидроперекиси декалина. Холмкуист, Ротрок, Тиобалд, Энглунд (Some decomposition and rearrangement products of decahydrohaphthalene hydroperoxide. Holmquist H. E., Rothrock H. S., Theobald C. W., Englund B. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5339—5341 (англ.)

Установлено, что главным продуктом кислотного характера при окислении декалина (**I**) O_2 в условиях, способствующих свободнорадикальному распаду промежуточно образующейся 9-гидроперекиси декалина (**II**) (8-час. нагревание при 120—127° в присутствии Co-соли 2-этилкапроновой к-ты), является 6-оксодекановая к-та (**III**). Кроме **III**, при этом в незначительных кол-вах образуются продукты ее дальнейшего окисления (адипиновая и масляная к-ты), себациновая к-та (**IV**), а также продукты нейтр. характера, из которых главными являются *транс*-9-оксидекалин и смесь 2 (1 н.)- и 1 (2 н.)-окталонов. Термич. распад *транс*-**II** в изопропилбензоле при 152—155° также приводит к **III**, выход 21%. Образование **III** из **II** происходит в результате разрыва $C_{(9)}$—$C_{(10)}$-связи с последующим окислением промежуточно образующегося 2-*н*-бутилциклогексанона (**V**), что является основным направлением радикального распада **II**. При восстановлении **II** $FeSO_4$ **V** получается с 80%-ным выходом. Однако образование при окислении **I** незначительных кол-в **IV** показывает, что распад **II** частично идет также с разрывом $C_{(9)}$ — $C_{(10)}$-связи и образованием циклодеканона, который окисляется далее в **IV**. Это направление становится преобладающим при распаде *транс*-**II** по ионному механизму: при нагревании *транс*-**II** в *трет*-C_4H_9OH в присутствии H_2SO_4 с выходом 25% образуется 6-оксициклодеканон. При окислении **I** при 115—120° в присутствии $(CH_3CO)_2O$ образуются ацетат 11-оксабицикло-(4,4,1)-ундеканола-1 (выход 15%) и **III** (выход 2%). Строение **III** доказано синтезом ее из хлорангидрида δ-карбометоксивалериановой к-ты и $(н\text{-}C_4H_9)_2Cd$. Восстановление **III** по Клемменсену приводит к декановой к-те, а при гидрировании **III** в спирте над скелетным Ni (125°, 166 *ат*) образуется ε-бутилкапролактон (выход 49%, т. кип. 117°/ /3 *мм*, $n^{25}D$ 1,1464), который омыляется в 6-оксидекановую к-ту, т. пл. 36° (из хлф.-петр. эф.), последняя окисляется $K_2Cr_2O_7$ в **III**. Гидрирование 6-оксиминодекановой к-ты (получена действием NH_2OH на **III**) над скелетным Ni в CH_3OH (75°, 166 *ат*) приводит к 6-аминодекановой к-те, т. пл. 196—197° (разл.; из сп.-эф.), которая при нагревании (до 225°) дает ε-бутилкапролактам, т. пл. 70° (после возгонки). С. Поддубная

68784. Исследования в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 17. Конденсация 1-α-ацетоксивинил-Δ¹-циклогексена с малеиновым ангидридом. Назаров И. Н., Кучеров В. Ф., Андреев В. М., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 331—338

Диеновая конденсация 1-α-ацетоксивинил-Δ¹-циклогексена с малеиновым ангидридом протекает с нарушением правила накопления ненасыщенности. При кипячении (9 час.) этих компонентов в C_6H_6, а также при 0° (600 час.) образуется аддукт, выход 80%, т. кип. 214—215°/6 *мм*, обработка которого водой приводит к *анти-цис*-4-ацетоксиокталиндикарбоновой-1,2 к-те (**I**), т. пл. 211—212° (разл.; из 50%-ной CH_3COOH); диметиловый эфир **I** (**II**), т. пл. 60,5—62° (из эф.-петр. эф.). При обработке 0,05%-ной HCl **I** дает *транс-анти-цис*-декалиндикарбоновую-1,2 к-ту (**III**), т. пл. 121—123° (разл.; из воды); ангидрид **III**, т. пл. 178—179° (из бзл.-ацетона); диметиловый эфир **III** (**IV**), т. пл. 100—101° (из эф.); 2,4-динитрофенилгидразон **IV**, т. пл. 214—215° (из сп.-хлф. 1 : 1). Восстановлением по Клемменсену из **III** получают *транс-анти-цис*-декалиндикарбоновую-1,2 к-ту, т. пл. 152—153° (из 20%-ного ацетона). Обработка 5,5 *г* **II** 0,5%-ным р-ром CH_3ONa в абс. CH_3OH (кипячение 3,5 часа) приводит к 1,4 *г* метилового эфира (**V**) *транс-анти-транс*-4-кетодекалиндикарбоновой-1,2 к-ты (**VI**, к-та), т. пл. 89—90° (из эф.); 2,4-динитрофенилгидразон **V**, т. пл. 178—179° (из сп.-хлф.). В тех же условиях **IV** также дает **V**. Восстановлением по Клемменсену из **V** получают известный диметиловый эфир *транс-анти-транс*-декалиндикарбоновой-1,2 к-ты, т. пл. 53—55° (из петр. эф.). Таким образом были подтверждены предложенные ранее конфигурации для шести изомерных декалиндикарбоновых к-т (см. РЖХим, 1956, 39514; 1957, 34310). При кипячении 5,2 *г* ангидрида **I** в абс. CH_3OH образуется смесь изомерных полуэфиров, из которой выделено 3,3 *г* 2-монометилового эфира **I** (**VII**), т. пл. 180—181° (из ацетона), и 0,65 *г* 1-монометилового эфира **I** (**VIII**), т. пл. 144—145° (из 50%-ного ацетона). Строение **VII** и **VIII** доказано следующим образом. Кипячением (4 часа) с CH_3ONa в абс. CH_3OH **VII** изомеризуют в 2-монометиловый эфир **VI**, т. пл. 171—173° (из 50%-ного ацетона), дающий **V** при обработке CH_2N_2. В тех же условиях у **VIII** происходит только омыление енолацетатной группы с образованием **IV**. Сообщение 16 см. РЖХим, 1957, 60499. Г. Сегаль

68785. Синтетические сладкие вещества. Рунти (Gli edulcoranti di sintesi. Runti Carlo), Chimica e industria, 1957, 39, № 5, 354—364 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Классифицированы наиболее важные синтетич.

сладкие в-ва, главным образом по их фармакологич. свойствам. Сделана попытка установления зависимости между строением и сладким вкусом, в особенности на примере дульцина, *н*-пропокси-2-амино-4-нитробензола (Р 4000) и 2-(*п*-метоксибензоил)-бензойной к-ты. В. Загоревский

68786. **Получение ксилолов алкилированием и деалкилированием ароматических углеводородов в присутствии синтетических алюмосиликатов.** **Топчиев А. В., Мамедалиев Г. М., Кислинский А. Н., Аникина Г. Н.,** Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 6, 1071—1074

Исследована р-ция деалкилирования технич. полиметилбензольной фракции (ПМБ) и сопряженного алкилирования толуола в присутствии синтетич. алюмосиликатных катализаторов с целью получения *n*-ксилола. Содержание триметилбензолов в ПМБ ~ 31%. Толуол неочищ. Соотношение толуола с ПМБ = 2 : 1. Оптимальные условия р-ции: 480°, 10 *ат*, скорость пропуска 0,5 : 1. Из 65,7 *г* $C_6H_5CH_3$ и 32,8 *г* ПМБ получено за 1 проход (1 час) 10,8 *г* C_6H_6 и 24,8 *г* ксилолов с содержанием 20—25% пара-, 45—50% мета- и 20—25% орто-изомера и 2—3% $C_6H_5CH_2CH_3$. В. Беликов

68787. **Хлорирование *трет*-бутилбензола. Часть II. Изучение хлорирования ядра.** **Лерер, Фабр, Ижель** (Chloration du *tert*-burylbenzène. Deuxième partie. Etude de la chloration nucléaire. Lerer Mofse, Fabre Claude, Hugel Georges), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 173—181 (франц.)

Хлорированием *трет*-бутилбензола (I) в присутствии $FeCl_3$ получены *о*(IIа)-, *м*(IIб)- и *п*(IIв)-*трет*-$C_4H_9C_6H_4Cl$, 2,5 (IIIа)- и 3,4 (IIIб)-дихлорбутилбензол, хлорбензол (IV), *п*-$C_6H_4Cl_2$ (V), *м*(VIа)- и (*п*-VIб)-ди-*трет*-бутилбензол и C_6H_6. Р-ция протекает в сильно ионизованной среде; первичным продуктом р-ции, по мнению авторов, является $C_4H_9C_6H_5Cl^+$. При хлорировании I 3 *г-атомами* хлора получены 0,024 моля II, 0,175 моля III, 0,475 моля 2,3,6 (VIIа)- и 2,4,5 (VIIб)-трихлор-*трет*-бутилбензола, 0,059 моля 2,3,4,5-$Cl_4C_6HC_4H_9$ (VIII), а также 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-ди-*трет*-бутилбензол (IX). При действии 4,6 *г-атома* хлора на 1 моль I, наряду с VIII, выделен также пентахлор-*трет*-бутилбензол (X). В смесь 5,53 моля I и 0,017 моля $FeCl_3$ пропускают 4 часа при 30° Cl_2 до поглощения 4,9 *г*-атома хлора, вытесняют HCl током N_2, прибавляют 10 *г* соды, смоченной 2 *мл* воды, высушивают $MgSO_4$ и перегонкой выделяют 0,255 моля C_6H_6, 0,15 моля IV, 0,47 моля I, 0,11 моля V, 3,19 моля II (т. кип. 101°/20 *мм*), 0,58 моля VI (т. кип. 115°/20 *мм*) и 0,47 моля III (т. кип. 125/20 *мм*). Изомеры II не удается разделить перегонкой; по данным ИК-спектров определяют, что смесь содержит 39% IIа (n_D^{20} 1,5203, d_4^{20} 1,0293), 23% IIб и 38% IIв. 10 *г* смеси II растворяют в 5 *мл* ацетона + 5 *мл* абс. спирта, охлаждают до — 35° и отфильтровывают 3 *г* IIв, т. пл. 24°, n_D^{20} 1,5108, d_4^{20} 1,0056. При охлаждении смеси VIа и VIб до — 2° выпадает VIб. В смесь 17,45 моля I и 20 *г* $FeCl_3$ пропускают при 25—28° Cl_2 до привеса 830 *г*, прибавляют 10 *г* $FeCl_3$, пропускают Cl_2 5 час., прибавляют 5 *г* $FeCl_3$ и пропускают Cl_2 3 часа; общее кол-во поглощенного хлора равно 3 *г-атома* на 1 моль I; после обычной обработки перегонкой выделяют: 185 *г* $(CH_3)_3CCl$ (XI), 28 *г* IV, 381 *г* V, 58 *г* II, 507 *г* III, 1792 *г* VII, т. кип. 142—150°/18 *мм*, и 261 *г* VIII, т. кип. 143—146°/5 *мм*, т. пл. 69° (из ацетона-абс. сп.). Из остатка после перегонки выделяют 69 *г* IX, т. пл. 63°, который не изменяется при действии HNO_3 или $KMnO_4$, а при бромировании дает 1,4-дибром-2,3,5,6-тетрахлорбензол, т. пл. 246,5°. Охлаждением до — 30° р-ра 200° *г* III в 150 *мл* смеси (1 : 1) абс. спирта и ацетона выделяют 76 *г* IIIа, т. пл. 8,5°, n_D^{20} 1,5375, d_4^{20} 1,1570; при бромировании в присутствии $FeBr_3$ IIIа количественно превращается в 2,3,5,6-тетрабром-1,4-дихлорбензол, т. пл. 281°. Перегонкой р-ра, оставшегося после выделения IIIа, получают IIIб, т. кип. 122°/17 *мм*, n_D^{20} 1,5342, d_4^{20} 1,1539; при нагревании (200°, 6 час.) с HNO_3 (*d* 1,2) IIIб дает 3,4-$Cl_2C_6H_3COOH$, а при бромировании — 3,4,5,6-тетрабром-1,2-дихлорбензол, т. пл. 284°. Из р-ра 500 *г* VII в абс. спирте-ацетоне вымораживанием при — 30° выделяют 122 *г* VIIб, т. кип. 276°, т. пл. 30°, n_D^{20} 1,5536, который при окислении HNO_3 дает 2,4,5-трихлорбензойную к-ту, а при бромировании — 3,5,6-трибром-1,2,4-трихлорбензол (XII), т. пл. 265°. Из фильтрата после отделения VIIб получают VIIа, т. кип. 135°/8 *мм*, n_D^{20} 1,5630, d_4^{20} 1,2932. VIIа при окислении HNO_3 превращается в 2,3,6-трихлорбензойную к-ту, т. пл. 125°, а при бромировании дает XII. Окислением VIII получают 2,3,4,5-тетрахлорбензойную к-ту, а бромированием — 1,2-дибром-3,4,5,6-тетрахлорбензол, т. пл. 251°. К 250 *мл* CCl_4, насыщ. Cl_2 при 30°, прибавляют 1 *г* $FeCl_3$ и 5 час. приливают по каплям при 30° 536 *г* I, одновременно пропуская со скоростью 40 *л/час* хлор и добавляя каждый час по 1 *г* $FeCl_3$, пропускают Cl_2 еще 1 час; кол-во поглощенного хлора составляет 1,52 *г/атома* на 1 моль I; перегонкой выделяют 25 *г* XI, 22 *г* смеси IV и V, 338,2 *г* II, содержащего 59% IIа и 41% IIв, и 226,5 *г* III. В аналогичных условиях хлорируют 268 *г* I в 500 *мл* CCl_4; кол-во поглощенного Cl_2 4,6 *г-атома* на 1 моль I; при перегонке получают 28 *г* IX и из остатка после перегонки выделяют 54 *г* X, т. пл. 41°. При бромировании IX дает пентахлорбромбензол, т. пл. 236°. Приведены кривые ИК-спектров IIIа, IIIб, VIIа, VIIб, VIII, IX и X. Часть I см. РЖХим, 1957, 19107. П. А.

68788. **Присоединение галогенпроизводных к аллилбензолам в присутствии перекисей; получение ω-бромпропилбензолов.** **Келе, Дюран-Дран, Пино** (Addition de dérivés halogénés sur les allylbenzènes en présence de peroxydes; préparation des ω-bromopropylbenzènes. Quelet Raymond, Durand-Dran Raymonde, Pineau, Robert), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 9, 1218—1220 (франц.)

При насыщении замещ. аллилбензолов сухим HBr при 0 —10° в присутствии C_6H_5COOOH или CH_3COOOH (4—8% по весу) образуются соответствующие замещ. ω-бромпропилбензолы (I). Так получены (перечислены заместитель, выход в %, т. кип. в °С/*мм*), —, 80, 113—115/16; *о*-метил, 66, 75—76/0,35; *м*-метил, 80, 85—86/1,1; *п*-метил, 75—78/0,7; *п*-метокси, 70, 85/0,8; 3,4-диметокси, 55, 70, 108—110/0,01. Для доказательства строения I их превращали действием Mg и CO_2 в эфире или тетрагидрофуране в соответствующие замещ. ω-фенилмасляные к-ты (II). II также образуются при действии на I KCN с последующим омылением нитрилов. Получены следующие II (перечислены заместитель, т. пл. в °С): —, 50; *о*-метил, 59—60; *м*-метил, 37,5; *п*-метил, 58; *п*-метокси, 58. В случае 3,4-диметокси-ω-бромпропилбензола образование Mg-комплекса сопровождается деметилированием. В. Антонов

68789. **Димеризация, сопровождающаяся изомеризацией и гидратацией; продолжение. Димеризация аллилбензола под действием 43%-ной серной кислоты.** **Занден, Рикс** (Dimerisation of allylbenzene under the influence of 43% sulphuric acid. (Dimerisation along with isomerisation and hydration; continued). Zanden J. M. van der, Rix Th. R.). Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 1, 75—78 (англ.)

При кипячении с 43%-ной H_2SO_4 аллилбензол (I) дает 1-фенилпропанол-2 (II) и пропенилбензол (III). Последний в условиях р-ции димеризуется с образованием 1,3-дифенил-2-метилпентена-1 (IV) (см.

РЖХим, 1957, 48229). 60 *г* **I** кипятят 30 час. с 150 *мл* H_2SO_4($d = 1,84$) и 360 *мл* воды. Извлекают эфиром и фракционированием выделяют 45 *г* неочищ. **II**, дибромид, т. пл. 66,5—67,5°; 7 *г* неочищ. **III**, фенилуретан, т. пл. 89—89,5° и 3 *г* **IV**, т. кип. 193—198°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,5742. **II** получают также восстановлением 10 *г* фенилацетона в 50 *мл* CH_3OH р-ром 11,4 *г* $NaBH_4$ в 200 *мл* CH_3OH при 0—5°. Выход **II** 80%, т. кип. 123°/37 *мм*, $n^{20}D$ 1,5190. В. Беликов

68790. Некоторые вопросы синтеза фенола II. Торими (フェノール合成における諸問題. 2. 鳥海武雄), 化學工業) Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, **6**, № 7, 644—646 (японск.)

Продолжение (РЖХим, 1957, 22928) обзора способов получения фенола (**I**). Описан синтез **I** из кумола (**II**), получение **II** и превращение его в **I**; развитие произ-ва **I** из **II**; баланс C_6H_6 и **I**. Н. Швецов

68791. Нитропроизводные 1-фенил- и 1-(*н*-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтанола. Вейхет, Годрова (Über Nitroderivate des 1-Phenyl- und 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,2,2-Trichloräthanols. Weichet J., Hodrová J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 508—514 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 34393.

68792. Изучение гидроксилзамещенных соединений ряда гваяцила. Квасничка, Мак-Лафлин (Studies of hydroxyl substituted guaiacyl compounds. Kvasnicka E. A., McLaughlin R. R.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 2, 105—107 (англ.)

Для выяснения строения продуктов разложения лигнина, содержащих гидроксильную группу в боковой цепи, исследованы качеств. р-ции α-, β- и γ-окси- и карбонильных замещ. ряда гваяцила (везде далее R = гваяцил). *α*-замещ.: RCH_2OH (**I**), $RCH(OH)CH_3$ (**II**), $RCH(OH)CH_2CH_3$ (**III**), RCHO, $RCOCH_3$, $RCOCH_2CH_3$ и RCOOH дают с диазосульфаниловой к-той (ДС) оранжевое, а с фторборатом диазо-*п*-нитроанилина (ДА) пурпурное окрашивание. β- и γ-Замещ.: $RCH_2CH(OH)CH_3$ (**IV**), $RCH_2CH_2CH_2OH$ (**V**), RCH_2COCH_3 (**VI**), RCH_2COOH и RCH_2CH_2COOH (**VII**) дают с ДС красное, а с ДА серо-голубое окрашивание. Правило аддитивности значения $\lg R_f/(1 - R_f)$ (РЖХим, 1955, 51633) в ряду **I, II**, RCH_2CH_2OH, **III, IV, V** (не соблюдается (R_f соответственно 0,06; 0,17; 0,10; 0,39; 0,26; 0,20). Уф-спектры не пригодны для идентификации. Для **I, II, V, VI** и **VII** $\lambda_{макс}$ 280,5—281,6 *мμ* (сп.) и 294—297 *мμ* (1 н. KOH). Изобестич. точки в пределах 283,2—286,5; 267,7—269,2 и 231—231,8 *мμ*. **IV** получают из **VI**. К 6,5 *г* **VI** в 50 *мл* CH_3OH и 20 *мл* 2 н. NaOH прибавляют 1 *г* $NaBH_4$, медленно нагревают и кипятят 1 час, упаривают в вакууме, разбавляют водой, подкисляют разб. HCl и извлекают $CHCl_3$. Промывают $NaHSO_3$ и получают **IV**, выход 80%, т. пл. 36—37°. В. Беликов

68793. Взаимодействие алкилбензола с избытком ацетилирующего агента в условиях р-ции Фриделя — Крафтса. Бадделн, Ренч (The interaction of alkylbenzenes with excess of Friedel — Crafts acetylating agent. Baddeley G., Wrench E.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4943—4945 (англ.)

Избыток $CH_3COCl + AlCl_3$ (**I** — смесь) действует на алкилбензолы C_6H_5R (**II**) и 3-$C_2H_5C_6H_4COCH_3$ (**III**) по схеме: $C_6H_5C_2H_5$ (+**I**) → *n*-$C_2H_5H_6H_4COCH \cdot AlC_3$ (+**I**) → *n*-$CH_3CHC_6H_4COCH_3 \cdot AlCl_3 + AlCl_4^- +$ + CH_3CHO → *n*-$CH_2{=}CHC_6H_4COCH_3 \cdot AlCl_3 + HCl +$ + $CH_3CHO \cdot AlCl_3$ (+**I**, —HCl) → *n*-$CH_3COCH{=}$ $={CHC_6H_4COCH_3 \cdot 2AlCl_3}$. **II** добавляют к охлажд. смеси 5 молей $AlCl_3$ и 3 молей CH_3COCl в CH_2Cl_2, по окончании р-ции отгоняют в вакууме CH_2Cl_2 и остаток нагревают до полного удаления HCl; разлагают HCl со льдом, экстрагируют CCl_4 и отгоняют в вакууме сооответствующие *n*-$CH_3COC_6H_4R$ (**IV**) и *n* = $CH_3COC_6H_4C(R){=}CR'R''$ (**V**). Приведены R в **IV**, время р-ции в часах, т-ра р-ции в °C, выход **IV** в %; т. кип. **IV** в °C/*мм*, т. пл. семикарбазона (СК) в °C, R, R′ и R″ в **V**, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C (из бзн.): C_2H_5, 2, 110, 60, —, 153—154, H, H, $COCH_3$, 10, 190—210/15, 107; *н*-C_3H_7, 2, 110, 40, 84—88/0,5, — (оксим, т. пл. 43—44°), H, CH_3, $COCH_3$, 15, 135—145/0,5, 120 (СК, т. пл. 274—275° (разл., из водн. CH_3COOH)); *изо*-C_3H_7, 2, 60—70, 70, 120—125/12, — (оксим, т. пл. 70°), CH_3, H, $COCH_3$, 10, 117—120/0,02, 56 (*бис*-2,4-динитрофенилгидразон (БНГ), т. пл. 276° (из $C_6H_5NO_2$)); *н*-C_4H_9, 6, 80, 55, 140—146/12, 185, $COCH_3$, H, C_2H_5 (?), 35, 145—165/0,5, 152; *втор*-C_4H_9, 5, 70, 30, 134—136/14, 190, CH_3, CH_3, $COCH_3$, 25, 140—150/0,2, 162 (БНГ, т. пл. 180° (из $C_6H_5NO_2$)); *изо*-C_4H_9, 5, 60, 50, 86—90/0,5, 206, $COCH_3$, CH_3, CH_3, 15, 120—135/0,03, 159—160 (БНГ, т. пл. 190° (разл.)). Аналогично из 28 *г* **III**, 32 *г* CH_3COCl и 84 *г* $AlCl_3$ в 100 *мл* CH_2Cl_2 (нагревание после отгонки р-рителя 2 часа при 80°) получают *м*-$CH_3COC_6H_4CH{=}CHCOCH_3$, выход 30%, т. кип. 120—130°/0,1 *мм*, т. пл. 76° (из бзн.); БНГ, т. пл. 230°; возвращено 60% **III**. Приведены УФ-спектры полученных **V**. Г. Крюкова

68794. *α*-Кетоокиси и их превращения. Сообщение 7. О геометрической изомерии в ряду *α*-кетодиокисей. Назаров И. Н., Ахрем А. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 12, 1457—1461

При окислении щел. перекисью водорода дибензальацетона (**I**), по-видимому, имеющего *транс-транс*-конфигурацию (по аналогии с бензальацетоном (см. Lutz, Jordan, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4090; Bodfors, Ber., 1916, 49, 2795; РЖХим, 1957, 50433)), выделены два изомера соответствующей α-кетодиокси (**Iб** и **Iб**), что связано, по-видимому, с обращением конфигурации **I**. Окислением (I-(циклогексен-1-ил)-бутен-2-она-1 (**II**) получены два изомера кетодиокиси 1-(1,2-эпоксициклогексил)-2,3-эпоксибутанон-1 (**IIa** и **IIб**), гидролиз которых привел к двум изомерным 2-метил-3,4а-диоксихроманонам (**IIIa** и **IIIб**). При окислении 1-(циклогексен-1-ил)-3-метоксибутанона-1 (**IV**) также получена соответствующая окись (**IVa**). К р-ру 105 *г* **I** в 1200 *мл* диоксана при 20° прибавляют одновременно за 5 мин. 200 *мл* 18%-ной H_2O_2 и 40 *мл* 4 н. NaOH. Через 1 час нейтрализуют 10%-ной H_2SO_4 и разбавляют водой. Получают 95 *г* смеси **Ia** и **Iб** с т. пл. 110—118°. Многократной дробной кристаллизацией из петр. эфира выделено 18 *г* **Ia**, т. пл. 119—119,5°, 5 *г* **Iб**, т. пл. 99,5°, и 70 *г* смеси **Ia** и **Iб** с т. пл. 86—100°. К р-ру 250 *мл* 24%-ной H_2O_2 в 750 *мл* диоксана при охлаждении в течение 2 час. прибавляют одновременно 104 *г* **II** и 50 *мл* 8 н. NaOH; через 5,5 часа нейтрализуют, разлагают избыток H_2O_2 MnO_2, отгоняют диоксан в вакууме и извлекают эфиром. Получают 60 *г* смеси **IIa** и **IIб**, т. кип. 105—107°/2,5 *мм*, из которой вымораживанием выделено 12 *г* **IIa**, т. пл. 54,5° (из петр. эф.), и фракционной разгонкой получено 35 *г* **IIв**, т. кип. 105°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4840, d_4^{20} 1,1281. 5 *г* **IIa** кипятят 15 час. с 100 *мл* воды, выпаривают и извлекают $CHCl_3$. Получают 3,7 *г* **IIIa**, т. пл. 81—82° (из эф.). Гидролиз 20 *г* **IIб** в присутствии HCl (к-ты) дал 13 *г* **IIIб**, т. кип. 105—106°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5060. К р-ру 45,5 *г* **IV** в 350 *мл* CH_3OH при —7° прибавляют 50 *мл* 24%-ной H_2O_2 и 15 *мл* 4 н. NaOH. Получено 30 *г* **IVa**, т. кип. 90°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4720, d_4^{20} 1,0314. Сообщение 6 см. РЖХим, 1957, 60490. В. Беликов

68795. Бензоиновая конденсация анисового альдегида. Самрелл, Стивенс, Гоин (Benzoin condensation of anisaldehyde. Sumrell Gene, Stevens John I., Goheen Gilbert E.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 39—41 (англ.)

Показано, что бензоиновая конденсация n-$CH_3OC_6H_4CHO$ (I) является обратимой р-цией даже в отсутствие воды. К смеси 11,2 *г* KCN, 45 *мл* воды и 75 *мл* спирта прибавляют 56 *г* **I**, кипятят 4 часа, оставляют на ~ 20 час. при 0° и фильтруют, выход анизоина (**II**) 41%, при 10-часовом кипячении выход **II** 23%. Смесь 56 *г* **II**, 11,2 *г* KCN, 45 *мл* воды и 75 *мл* спирта кипятят 4 часа и на следующий день фильтрованием получают 67% неочищ. **II**, фильтрат разбавляют водой, обрабатывают эфиром и подкислением водн. р-ра выделяют 3,5 *г* анисовой к-ты, из эфирного р-ра действием $NaHSO_3$ получают **I**, выход 10%. 2 *г* NaCN, 28 *г* **I** и 40 *мл* $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ кипятят 1,5 часа в атмосфере сухого N_2, выход **II** 35%. При 3-часовом кипячении выход **II** составляет 15% (неочищ.), после 6-часового кипячения **II** не обнаруживается. П. А.

68796. Новый метод приготовления ацилгидрохинонов. Куросава (アシルヒドロキノンの一新合成法 黒澤悦郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 2, 312 (японск.)

Предложен новый способ ацилирования гидрохинона (I) жирными к-тами в присутствии BF_3. 50 *г* **I** в 50 *г* лед. CH_3COOH насыщают при нагревании на водяной бане BF_3, нагревают 5 час., выливают в воду, получают ацетилгидрохинон, выход 95%, т. пл. 204°; диацетат, т. пл. 68°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 260°. Аналогично получены (в-во, выход в %, т. пл. в °С), пропионилгидрохинон, 67; 96; бутирилгидрохинон, 73, 91; 5-метил-12-ацетилгидрохинон, 85, 141. Л. Я.

68797. О гидрировании оксибензойных кислот. Лукеш, Троянек, Блага (Über die Hydrierung der Oxybenzoesäuren. Lukš R., Trojánek J., Bláha K.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 5, 1136—1141 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 22939.

68798. Некоторые α-алкоксиарилуксусные кислоты. Рив, Пиккерт (Some α-alkozyarylacetic acids. Reeve Wilkins, Pickert Paul E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 8, 1932—1934 (англ.)

Для выяснения влияния строения на физиологич. активность в двудольных растениях синтезированы: ArCHORCOOH (I), где $Ar = C_6H_5$, $R = CH_3$ (**а**); $Ar = 2,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, $R = CH_3$ (**б**); $Ar = 3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, $R = CH_3$ (**в**); $Ar = C_6H_5$, $R = C_2H_5$ (**г**); $Ar = 2,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, $R = H$ (**д**); $Ar = 3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, $R = H$ (**е**), а также $ArCH_2COOH$ (II), где $Ar = 2,4\text{-}Cl_2C_6H_3$ (**а**); $Ar = 3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$ (**б**) и $(C_6H_5)_2C(OCH_3)COOH$ (**III**). С целью замены α-С-атома в эфирах к-т типа **I** на N получены $3\text{-}ClC_6H_5N(OR)COOC_2H_5$ $R = CH_3$ (**IV**) и $R = H$ (**V**). **I** и **III** получают превращением соответствующего альдегида в циангидрин с последующим гидролизом до оксикислоты, которую алкилируют диалкилсульфатом. Все соединения, имеющие скелет арилуксусной к-ты, обладают физиологич. активностью. Наличие CH_3O-группы сообщает соединению способность перемещаться через растение. Замена Ar в **I** на H или CH_3, COOH-группы на H или $HOCH_2$-группу, а также замена H у α-С-атома на C_6H_5 приводит к дезактивации. Метиловый эфир **Iа** обладает той же активностью, что и **Iа**. **Iб**, **в** проявляют большую активность, чем **Iа**. По отношению к двудольным растениям **IV** и **V** неактивны. **V** стимулирует рост трав. К избытку CH_2N_2 в CH_2Cl_2 медленно добавляют **Iа**, т. кип. метилового эфира Iа 96—97°/6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5010. К р-ру 64 *г* бисульфитного производного 2,4-дихлорбензальдегида в 1 *л* воды добавляют 25 *г* NaCN в 100 *мл* воды, нитрил отфильтровывают, нагревают при 80° с 200 *мл* конц. HCl несколько часов, упаривают досуха в вакууме, остаток кипятят с 200 *мл* C_6H_6, удаляя воду, фильтруют горячим, из фильтрата через ~ 12 час. выделяется **Iд**,— выход 28 *г*, т. пл. 120—121° (из бзл.) 22 *г* **Iд** метилируют $(CH_3)_2SO_4$ по описанному методу (РЖХим, 1957, 60810), Na-солей **Iд** и **Iб** растворяют в воде, подкисляют, добавляют NaOH до pH 6—7, прибавляют р-р $BaCl_2$, Ba-соль **Iб** нагревают с 1 н. $BaCl_2$, обрабатывают 3 н. HCl, извлекают эфиром, т. пл. **Iб** 115° (из C_6H_{12}). Нитрил **Iе**, полученный из 31 *г* 3,4-дихлорбензальдегида аналогично описанному выше, нагревают на водяной бане с 250 *мл* конц. HCl 10 час., упаривают, полученное масло обрабатывают $NaHCO_3$, подкисляют, эфиром извлекают 29 *г* **Iе**, метилируют аналогично **Iд**, Na-соль **Iв** отфильтровывают, добавляют 6 н. HCl, из к-ты вновь получают соль, к 0,5 *М* Na-соли **Iе** прибавляют равный объем 20%-ного NaOH, отфильтровывают соль, растворяют в воде, подкисляют 6 н. HCl и извлекают эфиром, выход **Iв** 7 *г*, т. пл. 89° (из петр. эф.). 100 *г* **I** ($Ar = C_6H_5$, $X = H$) алкилируют $(C_2H_5)_2SO_4$ при 90°, охлаждают, подкисляют до pH 1, извлекают C_6H_6, удаляют в вакууме C_6H_6, растворяют в 5%-ном NaOH, извлекают эфиром, водн. р-р подкисляют и извлекают эфиром, р-ритель удаляют, масло растворяют в 4%-ном NaOH, добавляют двойной объем 50%-ной NaOH, отфильтровывают Na-соль **Iг**, повторяют осаждение, подкисляют, эфиром извлекают **Iг**, выход неочищ. 7%, $n^{25}D$ 1,5120, d^{25} 1,121. 2,4-дихлорбензилхлорид кипятят с *экв.* кол-вом NaCN в водн. спирте (2 : 1) 20 час., выход нитрила **IIа** 75%, т. кип. 145°/13 *мм*, т. пл. 62—62,5° (из C_6H_{12}). Нитрил **IIа** кипятят 6 час. с 25%-ным NaOH, выход **IIа** 70%, т. пл. 132—133° (из бзл.). Аналогично получают **IIб**, т. пл. 90,5—91,5° (из бзл.). Бензиловую к-ту метилируют избытком $(CH_3)_2SO_4$ при 50°, к 0,25 *М* неочищ. Na-соли **III** прибавляют двойной объем 25%-ного NaOH, осадок растворяют в 15 ч. воды, добавляют 6 н. HCl, т. пл. **III** 106,5—107° (из петр. эф.). *м*-Хлорнитробензол восстанавливают Zn-пылью, выход *м*-хлорфенилгидроксиламина (**VI**) 30%, т. пл. 47—49° (из петр. эф.). Из **VI** по описанному методу (Bamberger E., Tschirner F., Ber., 1919, **52**, 1121) получают **V**, выход 80%, т. пл. 43—44° (из петр. эф.), метилирование которого CH_3J и KOH дает **IV**, выход 42%, т. кип. 128—130°/3 *мм*. М. Карпейский

68799. Исследования в области полиенов. V. Синтез кортизалина. Маршал, Уайтинг (Researches on polyenes. Part V. The synthesis of cortisalin. Marshall D., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 537—542 (англ.)

Взаимодействием 2 *г* 13-n-метоксифенилтридека-2,4, 6,8,10,12-гексаеналя с 4 *г* малоновой к-ты в присутствии 0,5 *г* пиперидина в 60 *мл* пиридина (95°, 2 часа) получают замещ. малоновую к-ту, n-$CH_3OC_6H_4(CH{=}CH)_6CH{=}C(COOH)_2$, которую нагревают 4 часа в смеси 50 *мл* CH_3COOH и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$; получают 15-n-метоксифенилпентадека-2,4,6,8,10,12,14-пентаен-карбоновую к-ту (**I**), выход 70%, т. пл. 263—265° (разл.; из пиридина, затем *м*-крезола). Р-цией **I** с диазометаном получают метиловый эфир **I**, т. пл. 257—258° (из *м*-крезола). 600 *мг* метилового эфира **I**, 3 *г* $AlBr_3$ и 56 *мл* «2,4,6-коллидина» кипятят 2 часа, охлаждают и выливают в избыток 2 н. H_2SO_4. Выпавший осадок экстрагируют пиридином, а выделенное из пиридинового экстракта в-во обрабатывают 2%-ным р-ром KOH в этиленгликоле. Подкислением щел. р-ра и кристаллизацией из пиридина получают 6 *мг* кортизалина, т. разл. 300°, $\lambda_{макс}$ 4590 и 4400 A, ε 70300 и 60000, соответственно в 2%-ном р-ре KOH в гликоле и пиридине. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 44483. Т. Макарова

68800. Исследование в области производных n-алкоксибензойных кислот. Сообщение XIV. Синтез некоторых ганглиоблокирующих веществ. Мнджоян

А. Л., **Африкян В. Г., Оганесян А. Н.**, Докл. АН АрмССР, 1957, **24**, № 3, 105—117 (рез. арм.)

С целью получения ганглиоблокирующих в-в и выяснения зависимости активности от строения синтезированы следующие аминоэфиры *n*-бутоксибензойных к-т: $ROC_6H_4COOCH(CH_3)CH(CH_3)CH_2NR'_2$ (I), $ROC_6H_4COOCH_2C(CH_3)_2CH_2NR'_2$ (II), $ROC_6H_4COOC(CH_3)_2CH_2CH_2NR'_2$ (III), где R = *н*-C_4H_9 (**а**), *изо*-C_4H_9 (**б**), *втор*-C_4H_9 (**в**), и их йодметилаты (ИМ) и йодэтилаты (ИЭ), а также хлоргидраты (ХГ). **I — III** получают р-цией хлорангидридов соответствующих к-т (ХА) с аминоспиртами (АС). α,β-Диметил-γ-диалкил- и β,β-диметил-γ-диалкиламинопропанолы синтезированы конденсацией $CH_3COC_2H_5$ или $(CH_3)_2CHCHO$ с параформом и R_2NH с последующим восстановлением оснований Манниха амальгамой Na + CH_3COOH. $R_2NCH_2CH_2COH(CH_3)_2$ (**IV**), где R = CH_3 (**а**), C_2H_5 (**б**), получают взаимодействием соответствующего $R_2NCH_2CH_2COCH_3$ (**Va, б**) с CH_3MgJ. Растворимые ИМ, ИЭ и ХГ обладают никотинолитич. и ганглиоблокирующими свойствами. Диэтиламинопроизводные активнее соответствующих диметиламинопроизводных. Активность уменьшается, с одной стороны, в ряду **б, а, в**, с другой — в ряду **I, III, II.** Наиболее активными являются ИЭ и ИМ **Iб.** К CH_3MgJ, полученному из CH_3J и Mg (по 1,5 моля) в 500 *мл* эфира, при охлаждении добавляют 1,5 моля **Va** в 200 *мл* абс. эфира, перемешивают 1 час, охлаждают, разлагают 500 *мл* 50%-ной CH_3COOH, насыщают KOH, отделяют эфирный слой, водн. слой извлекают эфиром, из объединенных эфирных экстрактов выделяют **IVa**, выход 45,1%, т. кип. 98—105°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,4190, d_4^{20} 0,8529. Аналогично получают **IVб**, выход 40,1%, т. кип. 103—110°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,4458, d_4^{20} 0,8791. К 0,1 моля ХА в 80—100 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют 0,1 моля АС, кипятят 3—4 часа, охлаждают, добавляют 10%-ную HCl до кислой р-ции, отделяют водн. слой, насыщают Na_2CO_3, добавляют 2—3 *мл* конц. NaOH и извлекают эфиром **I — III**. К эфирному р-ру **I — III** приливают избыток RJ, при стоянии выпадает йодалкилат, его перекристаллизовывают из ацетона или CH_3OH. Получены следующие **I — III** (приводятся **I—III**, R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. ХГ в °С, выход ИМ, т. пл. в °С, выход ИЭ, т. пл. в °С): **Ia**, CH_3 75,5, 193—194/4, 1,4908, 1,0008, 154—155, 96,8, 103—104, 92,3, 89—90; **Ia**, C_2H_5, 73,9, 214—215/4, 1,5010, 0,9848, 90—91, —, —, —, —; **Iб**, CH_3, 88,5, 188—190/5, 1,5032, 0,9964, 160—162, 96,3, 94—95, 91,2, 106—108; **Iб**, C_2H_5, 86,7, 200—202/5, 1,5010, 0,9862, 93,7, 113—114, 90,4, 111—112; **Iв**, CH_3, 72,2, 189—190/3, 1,5010, 0,9957, 155—156, 96, 136—137, 91,8, 124—125; **Iв**, C_2H_5, 70,0, 194/3, 1,4986, 0,9842, —, 92,7, 107—108, —, —; **IIa**, CH_3, 70,7, 212—213/4, 1,5030, 0,9968, 60—61, 95,3, 178—179, 91,6, 111—112; **IIa**, C_2H_5, 70, 223—224/4, 1,4990, 0,9844, 126—127, 93,1, 159—160, 92,4, 93—95; **IIб**, CH_3, 76, 205—207/5, 1,4890, 0,9870, 80—81, 94,9, 186—187, 90,9, 158—160; **IIб**, C_2H_5, 70, 210—212/5, 1,4860, 0,9757, 71—72, 92,7, 178—180, 91,6, 166—168; **IIв**, CH_3, 81,9, 180/3, 1,5010, 0,9951, 96—97, 94,5, 145—147, 91,3, 101—103; **IIв**, C_2H_5, 73,2, 197—198/3, 1,4983, 0,9836, —, 92,9, 131—132, —, —; **IIIa**, CH_3, 52,7, 190—191/4, 1,5060, 1,0054, 157—158, 97,8, 167—168, 95,1, 135—136; **IIIa**, C_2H_5, 56,8, 201—202/4, 1,5055, 0,9994, 123—124, 96,2, 92—93, —, —; **IIIб**, CH_3, 69, 182—183/5, 1,5040, 1,0042, 184, 97,1, 145—146, 94,7, 150—151; **IIIб**, C_2H_5, 65, 194—195/5, 1,4980, 0,9869, 124—125, 95,8, 89—91, 93,6, 123—124; **IIIв**, CH_3, 54,1, 183—184/3, 1,5041, 1,0046, 155—156, 96,3, 175—176, 93,8, 129—130; **IIIв**, C_2H_5, 57,3, 194—195/3, 1,5020, 0,9893, 135—136, 94,4, 105—106, 93,2, 99—101. Сообщение XIII см. РЖХим, 1956, 74886. М. К.

68801. Реакционная способность монозамещенных ароматических щавелевоуксусных эфиров по отношению к циклическим альдегидам. Хабиб-Лабиб (Réactivité des esters oxalacétiques monosubstitués aromatiques avec les aldéhydes cycliques. Habib-Labib Georges), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 19, 2396—2399 (франц.)

При нагревании эквимолекулярных кол-в $R(CH_2)_n$-$CH(COOC_2H_5)COCOOC_2H_5$ (I) с ароматич. альдегидами R'CHO (II) в среде CH_3COOH — HCl (100°, 6 час.) образуются β,γ-замещ. α-кетобутиролактоны $R(CH_2)_n$-$CHCOCOOCHR'$ (III) с выходом 26—29%. Процесс, по мнению автора, идет либо через промежуточное образование нестойкого диэфирокетоспирта $R(CH_2)_n$-$C(COOC_2H_5)(COCOOC_2H_5)CH(R')OH$, его гидролиз и декарбоксилирование, либо через стадию образования α-кетокислоты $R(CH_2)_nCOCOOH$ (**IV**), которая затем конденсируется с **II**. Даны R и *n* исходного **I**, R' исходного **II** и т. пл. в °С полученного **III** (из водн. сп.): C_6H_5, 1, C_6H_5, 136; C_6H_5, 1, $CH_3OC_6H_4$, 115—116; C_6H_5, 1, $CH_3C_6H_4$, 125; $CH_3OC_6H_4$, 1, C_6H_5, 106; $CH_3OC_6H_4$, 1, $CH_3OC_6H_4$, 113; $CH_3OC_6H_4$, 1, $CH_3C_6H_4$, 120,5; C_6H_5, 2, C_6H_5, 135; C_6H_5, 2, $CH_3C_6H_4$, 131; $CH_3C_6H_4$, 2, C_6H_5, 150; $CH_3C_6H_4$, 2, $CH_3OC_6H_4$, 119—120; $CH_3C_6H_4$, 2, $CH_3C_6H_4$, 122. Последние два лактона при нагревании превращаются в продукты с т. пл. 132,5° и соответственно 135°, остальные разлагаются при нагревании со щелочами на **II** и **IV**. При гидрировании **III** (R = C_6H_5, R' = $CH_3C_6H_4$, *n* = 1) действием KBH_4 получают $C_6H_5CH_2CHCH(OH)$-$COOCHC_6H_4CH_3$, т. пл. 118°, а над скелетным Ni — его изомер, т. пл. 73—74°. При получении **III** (R = $CH_3C_6H_4$, *n* = 2) после обработки реакционной массы р-ром $NaHCO_3$ выделены **IV** (R = $CH_3C_6H_4$, *n* = 3), т. пл. 55°, и продукт ее циклизации — 7-метил-3,4-дигидронафтойная-1 к-та, т. пл. 155—156°. В. Райгородская

68802. Об окислении *о*-нитроэтилбензола. Каттапан, Ларини, Новара (Sull'ossidazione dell'*o*-nitroetilbenzolo. Cattapan Domenico, Larini Giovanni, Novara Erminio), Chimica e industria, 1957, **39**, № 4, 265—270 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Приводятся данные о получении $2\text{-}NO_2C_6H_4COOH$ (I) окислением $2\text{-}NO_2C_6H_4C_2H_5$ посредством $Na_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, HNO_3 и MnO_2 в разных условиях. Максим. выход **I** 50—60%. Приводятся таблицы и кривые зависимости выхода от кол-ва, конц-ии окислителей и условий р-ции. В. Скородумов

68803. Замена гидразино-группы в замещенных нитрофенилгидразинах на бром или йод. Джоши, Деорха (Replacement of the hydrazino-group in substited nitrophenylhydrazines by bromine or iodine. Joshi Shiam, Deorha Daleep Singh), J. Chem. Soc., 1957, May, 2414 (англ.)

Действием брома на CH_3COOH или йода в спирте на замещ. фенилгидразины (I) получены дигалоиддинитро- и дигалоидтринитрозамещ. бензолы (II) (приведены заместители в **I** и **II**, выход в %, т. пл. в °С): 2-хлор-4,6-динитро, 2-хлор-1-йод-4,6-динитро, 64, 119; 2-бром-4,6-динитро, 2-бром-1-йод-4,6-динитро, 62, 116; 3-метил-4,6-динитро, 1-йод-3-метил-4,6-динитро, 65, 110; 3-метил-2,4,6-тринитро, 1-йод-3-метил-2,4,6-тринитро, 63, 146; 6-хлор-3-метил-2,4-динитро, 6-хлор-1-йод-3-метил-2,4-динитро, 62, 136; 4-хлор-2,6-динитро, 4-хлор-1-йод-2,6-динитро 55, 129; 4-бром-2,6-динитро, 4-бром-1-йод-2,6-динитро, 54, 125; 3-хлор-4,6-динитро, 3-хлор-1-йод-4,6-динитро, 62, 102; 2-хлор-4,6-динитро, 1-бром-2-хлор-4,6-динитро, 68, 62; 4-хлор-2,6-динитро, 1-бром-4-хлор-2,6-динитро, 60, 106. И. Цветкова

68804. Химия N-оксифталимида. Бауэр, Миарка (The chemistry of N-hydroxyphthalimide. Bauer Ludwig, Miarka Stanley V.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 8, 1983—1985 (англ.)

N-оксифталимид (фталоксим) (I), получаемый взаимодействием фталевого ангидрида (II) или этилового эфира фталевой к-ты (III) с NH_2OH, растворяется в холодном 10%-ном р-ре соды с красным окрашиванием (по-видимому, изомеризуясь), из которого при подкислении регенерируется бесцветный I. При получении I из II при избытке NH_2OH образуется NH_2OH-соль (IV) *о*-карбоксибензогидроксамовой к-ты (V), превращающийся при взаимодействии с C_2H_5ONa в Na-соль V (VI), а при нагревании (45 мин., 180°/30 *мм*) — в I. V образуется также при гидролизе I 10%-ным р-ром NaOH и при бензоилировании по Шоттен — Бауману дает *о*-карбоксибензобензоилгидроксамовую к-ту, т. пл. 157—158° (из этилацетата). При р-ции щел. р-ра I или V с бензолсульфохлоридом (VII) получены бензолсульфокислая соль (VIII) антраниловой к-ты (IX), *о*-бензолсульфониламинобензойная к-та (X), N,N′-дибензолсульфонилдиантранил (XI) и ангидрид IX (XII). К р-ру 0,11 моля NH_2OH в 150 *мл* спирта добавляют при 10° 0,1 моля III, затем р-р C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na в 50 *мл* сп.) и отделяют I, выход 15 *г*, т. пл. 233° (из воды или CH_3COOH). 1,85 *г* Na-производного I в 10 *мл* воды встряхивают при 5—10° с 1,4 *мл* C_6H_5COCl и р-ром NaOH и получают N-бензоилоксифталимид, т. пл. 174—175° (из сп.). К р-ру 0,3 моля $NH_2OH \cdot HCl$ в 0,1 *л* абс. спирта приливают р-р CH_3ONa (из 6,9 *г* Na в 150 *мл* CH_3OH), фильтруют, добавляют 15 *г* II и на следующий день отделяют IV, выход 81%, т-ра плавления в капилляре 188—189°, электропечи — 233°. К IV (из 0,1 моля II и 0,125 моля NH_2OH в 0,2 *л* сп.) приливают 0,1 моля C_2H_5ONa в 70 *мл* спирта и получают VI, выход 85%. К 0,02 моля I в р-ре 5 *г* NaOH в 50 *мл* воды приливают по каплям (5 мин., 4—9°) 3 *мл* VII, размешивают 40 мин., извлекают VII петр. эфиром, подкисляют конц. HCl, добавляют 15,8 *г* $C_6H_5SO_3H$ в 20 *мл* воды и выделяют VIII, выход 75%, т. пл. 235° (из абс. сп.). К 0,02 моля I в р-ре 5 *г* NaOH в 75 *мл* воды приливают (30 мин., 0—20°) 10,2 *мл* VII, размешивают 1,5 часа при 20°, извлекают VII, р-р подкисляют и отделяют X, выход 81%, т. пл. 211—212° (из 50%-ного сп.); если в аналогичном опыте р-р через 1 час подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH до pH 13, выделяется XI, выход 0,5 *г*, т. пл. 264—265° (из CH_3COOH). К 0,02 моля IV в р-ре 4,5 *г* NaOH в 75 *мл* воды приливают при 25° 3 *мл* VII и из образующегося осадка выделяют XII, т. пл. 236—237°; из р-ра получают VIII и X. Приведены значения $\lambda_{макс}$ исследованных в-в.
Д. Витковский

68805. Новый метод приготовления вторичных аминов. VIII. Синтез фенилалканоламинов. Абэ, Ямамото, Мацуи (第二級アミンの新合成法. 第 8 報. フエニルアルカノールアミンのの合成. 阿部久二, 山本成一郎, 松井和夫), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 9, 1058—1063 (японск.; рез. англ.)

Ранее разработанные методы (см. сообщение VII, РЖХим, 1957, 11651) использованы для синтеза α-фенил-β-монометиламиноэтанола (I), эфедрина (II) и α- (3,5- диметоксифенил)- β- монометиламиноэтанола (III). Из двух методов синтеза I более выгоден следующий: N-фенацилсахарин (IV)→ N-α-оксифенетилсахарин (V)→ N-(α-оксифенетил)-*о*-карбоксибензолсульфамид → N-(α-оксифенетил)-N-метил-*о*-карбометоксибензолсульфамид (VI) → N-α-оксифенетил-N-метил-*о*-карбоксибензолсульфамид (VII) → I; второй путь через щел. гидролиз IV осложняется образованием на первой стадии не только необходимого N-фенацил-*о*-карбоксисульфамида (VIII), но и значительных кол-в S-диоксид 3-бензоил-4-окси-1,2-бензтиазина (IX). Для синтеза II и III также более выгодны пути, аналогичные вышеприведенной схеме, исходя из N-β-метилфенацилсахарина (X) и соответственно N-3,5-диметоксифенацилсахарина (XI). Кислотный гидролиз N-метил-N- (β-метил-α- оксифенетил)-*о*-карбоксисульфамида, помимо II, дает псевдоэфедрин (XII). Щел. гидролиз XI приводит только к S-диокиси 3-(3′,5′-диметоксибензоил)-4-окси-1,2-бензтиазина (XIII). 34 *г* K-соли сахарина и 36 *г* фенацилбромида нагревают 1 час при 140—150°, выход IV 95%, т. пл. 193—194° (из CH_3COOH). К охлажд. р-ру 48 *г* KOH в 24 *мл* воды и 90 *мл* CH_3OH добавляют понемногу 120 *г* IV (5—15°), разбавляют водой, фильтруют, подкисляют, кристаллизацией из спирта выделяют легкорастворимый VIII, выход 39%, т. пл. 162—164°, и труднорастворимый IX, выход 12,5%, т. пл. 163—164,5°. Гидролиз IV посредством спирт. C_2H_5ONa (50—60°, 3 мин., или 10—15°, 10 мин.) дал IX с выходом 93,3%. Метилированием VIII получен N-метил-N-фенацил-*о*-карбометоксибензолсульфамид (XIV), выход 91,7%; метилированием IX получена S-диокись-2-метил-3-бензоил-4-окси-1,2-бензтиазина, выход 90%, т. пл. 159—160° (из CH_3OH). 8 *г* XIV нагревают (~ 100°) с 50 *мл* конц. HCl и 70 *мл* лед. CH_3COOH 7 час., фильтрат упаривают, обрабатывают насыщ. $BaCl_2$, фильтрат выпаривают досуха, извлекают безводн. спиртом, получают ω-метиламиноацетофенон (XV), выход 19%; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 205—212° (разл.); пикрат, т. пл. 143—145° (из воды). 930 *мг* ХГ XV в 10 *мл* спирта гидрируют в присутствии 30 *мг* PtO_2 (2—3 *ат* ~ 20°), получают ХГ I, выход 78%, т. пл. 103—107°; пикрат, т. пл. 155° (из воды). 10 *г* IV восстанавливают посредством (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ + + *изо*-C_3H_7OH в C_6H_6 (кипячение 10 час.), выделяют V, выход 65%. 6 *г* V кипятят 10 мин. с 24 *мл* 10%-ного KOH, добавляют 5 *г* $(CH_3)_2SO_4$, нагревают (40—50°) 30 мин., получают сиропообразный VI. Кипятят VI с 2,4 *г* KOH в 50 *мл* 70%-ного спирта 30 мин., подкисляют, фильтрат выпаривают, получают сиропообразный VII, который нагревают (130—140°) 7 час. с 50 *мл* 20%-ной HCl и 80 *мл* лед. CH_3COOH, разбавляют водой, фильтрат упаривают в вакууме, обрабатывают р-ром соды, извлекают эфиром, получают после насыщения вытяжки HCl (газом) ХГ I, выход 30,2%. 3,3 *г* сахарина и 5,5 *г* 3,5-диметоксифенацилбромида нагревают 30 мин. при 100—110° и 1,5 часа при 120—130°, получают XI, выход 79,2%, т. пл. 204—205° (из ацетона). Из XI подобно IX получен XIII, выход 80%, т. пл. 148—149° (из CH_3OH), метилирование XIII дало S-диокись 2-метил-3-(3′,5′-диметоксибензоил)-4-окси-1,2-бензтиазина, выход 90%, т. пл. 150—151° (из CH_3OH). Из XI подобно V получен N-α-окси-3,5-диметоксифенетилсахарин, выход 72,4% (сироп), который аналогично V превращен ХГ III, выход 22%, т. пл. 125—127°. Подобно IV получен X, выход 73%, т. пл. 156—157° (из CH_3OH). При щел. гидролизе X дает *о*-$HOCOC_6H_4SO_2NHCHCH_3COC_6H_5$ (XVI), выход 41,9% (сироп), и S-диокись 3-бензоил-3-метил-3H-1,2-бензтиазинона-4 (XVII), выход 38,1%, т. пл. 141—143° (из CH_3OH); при действии на X C_2H_5ONa образуется XVI с выходом 91%. Метилирование XVI посредством $(CH_3)_2SO_4$ в 10%-ном NaOH (25—30°, 30 мин.) дало сиропообразный *о*-$CH_3OCOC_6H_4SO_2NCH_3CHCH_3COC_6H_5$ (XVIII), выход 95%. Аналогично XVII дал сиропообразную S-диокись 2,3-диметил-3-бензоил-3H-1,2-бензтиазинона-4, выход 90%. Из X восстановлением по Меервейну подобно V получают N-(β-метил-α-оксифенетил)-сахарин (XIX), выход 73,1%, сироп. Из XIX, как в случае I, получают II, выход 30%, т. пл. 76—77° (из эф.), и XII, т. пл. 117—118° (из воды). II получен также восстановлением XVIII подобно XV, выход 7,5%. Приведены кривые ИК-спектров IV, VII — XI, XIII, XVI и XVII.
Л. Яновская

68806. Синтез α-(3,5-диметоксифенил)-монометил-

аминоэтанола — средства, сокращающего матку. Абэ, Ямамото, Сато (子宮收縮劑α-(3,5-Dimethoxyphenyl β-monomethylaminoethanol の合成．阿部久二，山本成一郎，佐藤七平），藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 9, 1094—1096 (японск.; рез. англ.)

Синтезированы 3,5-$(CH_3O)_2C_6H_3CHOHCH_2NR^2$, где $NR^2 = NHCH_3$ (I) и $N(CH_3)_2$ (II). I оказывает сокращающее действие на изолированную матку кролика (метод Магнуса), аналогичное таковому 6-аллил-2-метоксифенилдиэтиламиноэтилового эфира; активность II очень слабая. 360 *г* C_6H_5COOH сульфируют 1820 *г* 35%-ного олеума (240—260°, 7 час.), через ~ 12 час. выливают в 5,4 *кг* ледяной воды, высаливают 1,1 *кг* NaCl и получают через 2,5 часа 1067 *г* 3,5-$(NaO_3S)_2$-C_6H_3COOH, 200 *г* которой сплавляют с 150 *г* KOH и 150 *г* NaOH 30 мин. при 240—250°, 30 мин. при 280—310°, обрабатывают 700 *мл* воды, 350 *мл* конц. HCl, извлекают эфиром, получают 66 *г* 3,5-$(HO)_2C_6H_3COOH$, т. пл. 226—229°, ее переводят в 3,5-$(CH_3O)_2C_6H_3COOH$, которую превращают в хлорангидрид (III). К р-ру CH_2N_2 (из 35 *г* нитрозометилмочевины) в эфире при 0° прибавляют по каплям 12 *г* **III**, перемешивают 2—3 часа при 15—20°, получают 3,5-$(CH_3O)C_6H_3COCHN_2$ (**IV**), выход 97%, т. пл. 62—66°. **IV** (из 12 *г* **III**) медленно смешивают с 50 *мл* конц. HCl, перемешивают 2 часа, извлекают эфиром, получают 3,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$-$COCH_2X$ (**V**) (X = Cl) (**Va**)), выход 92,2%, т. пл. 75—76° (из CH_3OH); аналогично при действии на **IV** HBr (*d* 1,49) получен **V**, X = Br, выход 79,2%, т. пл. 55—56° (из CH_3OH), последний образуется также из 3,5-$(CH_3O)_2C_6H_3COCH_3$ (**VI**) при бромировании в CS_2, выход 76%, т. кип. 130—137°/0,3 *мм*. 20 *г* **III** добавляют за 30 мин. к эфирному р-ру $Cd(CH_3)_2$ (CH_3MgBr из 4,6 *г* Mg и 19,4 *г* $CdCl_2$), кипятят 2 часа, через ~ 12 час. обрабатывают 5%-ной H_2SO_4, получают **VI**, выход 76,4%, т. кип. 117—120°/0,5 *мм*; семикарбазон, т. пл. 188—189° (из сп.). К 1,07 *г* Mg в 4 *мл* абс. спирта + 0,1 *мл* CCl_4 и 15 *мл* абс. эфира при 30—40° вводят 7 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ в 4 *мл* абс. спирта и 5 *мл* эфира, кипятят 4 часа, к полученному Mg-производному добавляют 8 *г* **III** в 10 *мл* эфира, кипятят 1,5 часа, через ~ 12 час. добавляют 10%-ную H_2SO_4, от эфирного слоя отгоняют эфир, остаток нагревают 4 часа при 140—150° с 12 *мл* CH_3COOH, 1,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 8 *мл* воды, получают **VI**, выход 71%, т. пл. 40—42%. К 30 *г* **Va** в 70 *мл* C_6H_6 прибавляют 30,6 *г* $C_6H_5CH_2NHCH_3$, через ~12 час. получают 3,5-$(CH_3O)_2C_6H_3COCH_2N(CH_3)$-$CH_2C_6H_5$ (**VII**), выход 90,6%; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 193—194°; **VII** восстанавливают кипячением с (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ + *изо*-C_3H_7OH 20 мин., получают 3,5-$(CH_3O)_2C_6H_3CHOHCH_2N(CH_3)CH_2C_6H_5$ (**VIII**), выход 80,6%, т. кип. 204—206°/1,5 *мм*; ХГ, т. пл. 151—153° (из CH_3OH). 8 *г* **VIII** дебензилируют гидрированием в CH_3OH с 0,88 *г* 20%-ного Pd/C (4 *ат*, 100°, 15 час.) и получают **I**, выход 50%, т. кип. 163—165°/1 *мм*, т. пл. 83—85°; ХГ, т. пл. 125—127°; пикрат, т. пл. 144—147°. Из **Va** и $(CH_3)_2NH$ аналогично **VII** получен 3,5-$(CH_3O)_2C_6H_3COCH_2N(CH_3)_2$, выход 75%, т. пл. 140—142°/1 *мм*; пикрат, т. пл. 152—154°; а из него гидрированием в этаноле над скелетным Ni получен **II**, выход 72%, т. кип. 144—145°/0,5 *мм*; ХГ, т. пл. 160—160,5°.

Л. Яновская

68807. **Получение ряда производных мета-ди-*трет*-бутилбензола и их строение. Бюргерс, Хартингсвелдт, Кёлен, Веркаде, Виссер, Вепстер** (Preparation and constitution of a number of derivatives of meta-di-*tert*. butylbenzene. Burgers J., Hartingsveldt W. van, Keulen J. van, Verkade P. E., Visser H., Wepster B. M.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 11, 1327—1342 (англ.)

3,5-R_2C_6COOH (I) (везде R = *трет*-бутил), полученная из 3,5-$R_2C_6H_3CH_3$ (II) (РЖХим, 1957, 11682) по р-ции Шмидта переведена в 3,5-$R_2C_6H_3NH_2$ (III). По р-ции Гофмана **III** не получается. **III** по Зандмейеру превращен в 3,5-$R_2C_6H_3J$ (**IV**) и в 3,5-$R_2C_6H_3Br$ (**V**). Нитрование 3,5-$R_2C_6H_3NHCOCH_3$ (**VI**) в CH_3COOH + + $(CH_3CO)_2O$ приводит к 3,5-R_2-2-$NO_2C_6H_2NHCOCH_3$ (**VII**), который после деацетилирования и восстановления дает с бензилом соответствующее хиноксалиновое производное (**VIII**). Нитрование **VI** в H_2SO_4 наряду с **VII** дает 3,5-R_2-4-$NO_2C_6H_2NHCOCH_3$ (**IX**). Восстановление **IX** приводит к 3,5-R_2-4-$NH_2C_6H_2NHCOCH_3$ (**X**), из которого получен 2,6-$R_2C_6H_2(NHCOCH_3)_2$-1,4 (**XI**). Строение **XI** доказано следующим путем: нитрованием 2,4-6-$R_3C_6H_2NH_2$ (**XII**) получен 2,6-R_2-4-$NO_2C_6H_2NH_2$ (**XIII**), восстановление последнего и ацетилирование привело к **XI**. Деацетилирование **VII** и **IX** дает соответственно 3,5-R_2-2-$NO_2C_6H_2NH_2$ (**XIV**) и 3,5-R_2-4-NO_2-$C_6H_2NH_2$ (**XV**). При дезаминировании **XIV** и **XV** получены 2,4-$R_2C_6H_3NO_2$ (**XVI**) и 2,6-$R_2C_6H_3NO_2$ (**XVII**). Восстановление **XVI** и **XVII** дало соответственно 2,4-$R_2C_6H_3NH_2$ (**XVIII**) и 2,6-$R_2C_6H_3NH_2$ (**XIX**). Формильное производное **XVIII** (**XX**) может быть также получено из **XII**. Из **I** через хлорангидрид получают амид **I**, выход 87%, т. пл. 216—217° (из 75%-ного сп.). К смеси 36 *г* **I**, 108 *мл* конц. H_2SO_4 и 315 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 10,8 *г* NaN_3 1 час. при 45°. Через 5 час. при 45° отгоняют $CHCl_3$ в вакууме, выливают на лед, сульфат **III** отфильтровывают и разлагают 4 н. NH_3, выход **III** 88%, т. пл. 54—55° (из 50%-ного сп.). К горячему р-ру 4 *г* **III** в 30 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют смесь 9 *мл* конц. H_2SO_4 и 11 *мл* воды и диазотируют при 5° р-ром 1,6 *г* $NaNO_2$ в 4 *мл* воды. Прибавляют р-р 4 *г* KJ в 5 *мл* воды, через сутки разбавляют водой и отгоняют с паром **IV**, выход 34%, т. пл. 67—68° (из сп.). Аналогично приготовленное диазосоединение обрабатывают 8 *г* Cu_2Br_2 в 40 *мл* 48%-ной HBr, выход **V** 15%, т. пл. 64—64,5°. К 5 *г* **VI** (т. пл. 145—146°) в 4 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют за 20 мин. при —10° смесь 1 *мл* HNO_3 (*d* 1,52) и 3 *мл* CH_3COOH. Перемешивают 2 часа при —10° и через 24 часа выливают на лед, выход **VII** 89%, т. пл. 174—175° (из сп.). Смесь 18 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) и 24 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют к 50 *г* **VI** в 300 *мл* конц. H_2SO_4 при т-ре от —5 до 0°. Через 1 час выливают в воду, нейтрализуют NH_4OH и через несколько часов отфильтровывают 57 *г* смеси **VII** и **IX**; кристаллизацией из спирта получают **VII**, выход 60%. Маточные р-ры упаривают в вакууме и экстрагируют 3 раза по 500 *мл* кипящего петр. эфира, остается **IX**, выход 21%, т. пл. 241,5—242,5° (из бзл.). 250 *мг* **IX** гидрируют в 25 *мл* абс. спирта над скелетным Ni при 60°, выход **X** 87%, т. пл. 188,5—189,5° (из бзл. + петр. эф.). Пропусканием кетена в р-р 153 *мг* **X** в 20 *мл* абс. спирта получают **XI**, выход 83%, т. пл. 309—311° (из сп. + эф.). 1 *мл* нитрующей смеси (1 объем HNO_3 (*d* 1,52) на 19 объемов лед. CH_3COOH) при —10° прибавляют к р-ру 260 *мг* **XII** в 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *мл* лед. CH_3COOH. Через 2 дня разбавляют водой, выход **XIII** 49%, т. пл. 257—258° (из сп.). 35 *мг* **XIII** в 18 *мл* абс. спирта гидрируют над скелетным Ni при 40°. Полученное масло обрабатывают кетеном и получают **XI**, выход 67%. 5 *г* **VII** кипятят 45 мин. с р-ром 5 *экв* HCl в 75 *мл* абс. CH_3OH. Отгоняют р-ритель и обрабатывают NH_4OH, получают **XIV**, выход 98%, т. пл. 97—98° (из разб. CH_3OH). Аналогично из **IX** получают **XV**, выход 70%, т. пл. 115,5—116,5°. Кипячение **VII** 24 часа с 1 н. CH_3ONa в CH_3OH дает **XIV**, выход 91%; аналогично при кипячении 168 час. из **IX** получают **XV** с выходом 86%. 2 *г* **XIV** гидрируют в спирте над скелетным Ni и полученный р-р кипятят 5 мин. с 1,7 *г* бензила, получают 2,53 *г* **VIII**, т. пл. 139—139,5° (из сп.). 5 *г* **XIV** растворяют в

75 *мл* лед. CH_3COOH, прибавляют р-р 30 *мл* конц. H_2SO_4 в 100 *мл* воды и диазотируют при 0° насыщ. р-ром 1,45 *г* $NaNO_2$. Добавляют 25 *г* гипофосфита Na в смеси 15 *мл* конц. H_2SO_4 и 25 *мл* воды. Через 48 час. осадок отфильтровывают и перегоняют с паром **XVI**, выход 61%, т. пл. 52—53° (из разб. CH_3OH). **XV** дезаминируют аналогично, но вместо H_2SO_4 берут 40 *мл* конц. HCl в 35 *мл* воды, выход **XVII** 83%, т. пл. 61—62° (из разб. CH_3OH). Обработка **XIV** в этих условиях приводит не к **XVI**, а, по-видимому, к 3,5,3′,5′-*тетра-трет*-бутил-2,2′-динитродиазоаминобензолу (**XVIa**), т. пл. 210—210,5° (разл.; из бзл.+ петр. эф.). 5 *г* **XVI** в 50 *мл* абс. спирта гидрируют при 40° над скелетным Ni, в эфир. р-р полученного масла пропускают HCl, выход хлоргидрата **XVIII** 86%, т. пл. 225—227° (разл.; из 0,5 н. HCl); **XVIII**, т. кип. 148,5—149°/18 *мм* т. пл. 18,5—19°, $n^{25}D$ 1,5202. **XVII** гидрируют аналогично при 65°. Полученное масло в ацетоне обрабатывают р-ром 6 *г* нафталинсульфокислоты-2 в ацетоне, получают нафталинсульфонат-2 **XIX**, выход 58%, т. пл. 181—182° (разл.). При действии щелочи получают **XIX**, т. пл. 48,5—49° (из разб. CH_3OH). 2 *г* **XII** кипятят 3 часа в 4 *мл* 95%-ной HCOOH, выливают в воду и получают **XX**, выход 56%, т. пл. 118—119°; ацетильное производное **XVIII**, т. пл. 153—154,5° (из 50%-ного сп.). Приведен ИК-спектр **XVIa**.

В. Беликов

68808. **Изучение поведения ω-диэтиламиноизобутирофенона по отношению к реактивам Гриньяра и к алюмогидриду лития. Ривьер-Ларрамона** (Étude du comportement de l'ω-diéthylamino-isobutyrophénone vis-à-vis des réactifs de Grignard et de l'hydrure de lithium et d'aluminium. Rivière-Larramona Henriette, m-me), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 12, 1653—1655 (франц.)

При действии C_6H_5MgBr (**I**), хлористого циклогексилмагния (**II**) и $LiAlH_4$ на $C_6H_5COCH(CH_3)CH_2N(C_2H_5)_2$ (**III**) основным продуктом р-ции является $C_6H_5C(R)OHCH(CH_3)CH_2N(C_2H_5)_2$ (**IV**). Наряду с **IV** выделены 20—25% продуктов дезаминоэтилирования. Автор предполагает возможность присоединения **I**, **II** и AlH_3 к амино-группе **III**, что препятствует более полному отщеплению $NH(C_2H_5)_2$ (см. РЖХим, 1955 2007; 1956, 50682). При р-ции **III** с $(CH_3)_3CMgCl$ (**V**) получены **IV** (R=H) и $C_6H_5COCH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$ (**VI**). Эфирный р-р 1 моля **III** прибавляют к эфирному р-ру 1,1 моля **I** и разлагают р-ром NH_4Cl, выделяют **IV** ($R=C_6H_5$), выход 70%, т. пл. 65°; хлоргидрат, т. пл. 186—188°, и α-метилакрилофенон (**VII**), выход 20%, т. кип. 65°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5358. При действии **II** на **III** получают **IV** (R=цикло-C_6H_{11}), выход 60%; хлоргидрат, т. пл. 188—190°, и 20% **VII**. При действии **V** на **III** в тех же условиях 50% **III** не вступают в р-цию. При взаимодействии 4 молей **V** и 1 моля **III** выделяют **IV** (R=H) с выходом 50%, т. кип. 120—122°/0,8 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 173°, и неочищ. **VI**, выход 45%, т. кип. 80—82°/0,5 *мм*. Действием 2 молей $LiAlH_4$ на 1 моль **III** получают 70% **IV** (R=H) и 25% $C_6H_5CHOHCH(CH_3)_2$, т. кип. 110—111°/10 *мм*; фенилуретан, т. пл. 80°.

П. Аронович

68809. **Производные бензойной и феноксиуксусной кислот и их противотуберкулезная и фунгистатическая активность. Аркамоне, Берти, Карбони, Де-Фаци, Ди-Марко, Гьоне** (Derivati degli acidi benzoico e fenossiacetico e loro attivita' antitubercolare ed antifungina. Arcamone F., Berti G., Carboni S., De Fazi R., Di Marco A., Ghione M.), Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 1, 15—27 (итал.; рез. англ.)

Для исследования противотуберкулезной активности синтезированы $4\text{-}NO_2C_6H_4COOR$ (**I**), $4\text{-}NH_2C_6H_4COOR$ (**II**), $4\text{-}NO_2C_6H_4OCH_2COOR$ (**III**) и $4\text{-}NH_2C_6H_4OCH_2COOR$ (**IV**). 20 *г* $SOCl_2$ постепенно прибавляют к смеси 25 *г* $4\text{-}NO_2C_6H_4COOH$, 14 *г* C_6H_5OH и 120 *г* C_5H_5N, через 3 часа сильно разбавляют водой, получают **I**, $R=C_6H_5$ (**Ia**), выход 36 *г*, т. пл. 129° (из сп.), 5 *г* **Ia** в 100 *мл* спирта гидрируют над 0,05 *г* PtO_2, получают **II**, $R=C_6H_5$, выход 2,9 *г*, т. пл. 169—172° (из сп.); получают также $C_6H_5OCOC_6H_4N(O)=NC_6H_4COOC_6H_5$, выход 1,6 *г*, т. пл. 206 и 218° (после затвердевания расплава). В взвесь 20 *г* $4\text{-}NO_2C_6H_4OCH_2COOH$ (**V**) в 60 *г* $C_6H_{11}OH$ при ~ 100° 3 часа пропускают HCl (газ), по охлаждении прибавляют избыток Na_2CO_3 и 100 *мл* C_6H_6, из фильтрата отгоняют легколетучие продукты в вакууме, остаток промывают бензином, получают **III**, $R=C_6H_{11}$ (**IIIa**), выход 24 *г*, т. пл. 85,5—86° (из бзн.). Аналогично из 10 *г* **V** и 50 *г* $C_6H_5CH_2CH_2OH$ получают **III**, $R = CH_2CH_2C_6H_5$ (**IIIб**), выход 15 *г* т. пл. 61—62° (из сп.). К 8 *г* $C_6H_5CH_2OH$ прибавляют 15 *г* $4\text{-}NO_2C_6H_4OCH_2COCl$ (**VI**), через 1 час выливают в воду, получают **III**, $R=CH_2C_6H_5$ (**IIIв**), т. пл. 124—126° (из сп.). Аналогично из 11 *г* $C_6H_5CH=CHCH_2OH$ в 60 *г* C_5H_5N и 16 *г* **VI** получают **III**, $R = CH_2CH=CHC_6H_5$, т. пл. 117—118° (из бзн.). К 20 *г* **V**, 10 *г* безводн. C_6H_5OH и 50 *г* C_5H_5N постепенно прибавляют 11,5 *г* $SOCl_2$, охлаждая льдом, через 2 часа при ~20° выливают в воду, получают **III**, $R = C_6H_5$ (**IIIг**), выход 16 *г*, т. пл. 122—124° (из сп.). 10 *г* **V** в 200 *мл* спирта гидрируют над 0,2 *г* $PtO_2 \cdot H_2O$, получают $4\text{-}NH_2C_6H_4OCH_2COOH$ (**VII**), выход 3,5 *г*, т. пл. 220° (разл.; из воды). Из 10 *г* **IIIa** в 150 *мл* спирта (0,2 *г* $PtO_2 \cdot H_2O$) получают **IV**, $R = C_6H_{11}$ (**IVa**), выход ~ 100%, масло; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 140—141° (из бзл.); ацетильное производное (АЦ), т. пл. 118,5—119° (из бзл.-бзн). Аналогично, из 1 *г* **IIIв** в 50 *мл* CH_3OH получают **IV**, $R = CH_2C_6H_5$; ХГ, т. пл. 132—134° (из сп.-эф.); из 16,5 *г* **IIIб** в 300 *мл* спирта получают **IV**, $R = CH_2CH_2C_6H_5$ (**IVб**); ХГ, выход 19 *г*, т. пл. 185—187° (из воды); АЦ, т. пл. 123—124°; из 1,2 *г* **IIIг** в 50 *мл* спирта (0,1 *г* $PtO_2 \cdot H_2O$) получают **IV**, $R = C_6H_5$ (**IVв**); ХГ, выход 0,98 *г*, т. пл. 208—210° (разл.); АЦ, т. пл. 168—169° (из бзн. или из сп.-бзл.). **VII**, **IVa**, **IVб**, **IVв** и некоторые **I** и **II** обладают активностью против *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv в среде Dubos, но в среде Petragnani не активны. **II**, $R = CH_2CH_2C_6H_5$, и **IVa** продлевают жизнь инфицированных мышей. **VII** и **IV** оказались активными против некоторых видов грибков.

В. Скородумов

68810. **Фенольный аналог этилендиаминтетрауксусной кислоты. Кролл, Нелл, Пауэрс, Симонян** (A phenolic analog of ethylenediaminetetraacetic acid. Kroll H., Knell M., Powers J., Simonian J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 8, 2024—2025 (англ.)

Для борьбы с хлорозом растений на почвах с различными pH синтезирована этилендиамин-ди-(*o*-оксифенилуксусная) к-та (**I**), являющаяся новым агентом, способным к образованию внутрикомплексных соединений с трехвалентным Fe: конденсацией 2 молей HCN и шиффова основания из салицилового альдегида получен динитрил **I**, т. пл. 113—115° (разл.), гидролизованный конц. HCl при 40° в моноамид **I**, выделенный в виде дихлоргидрата, превращенный кипячением в 6 н. HCl в **I**, очищ. переосаждением из разб. NH_4OH.

Д. Витковский

68811. **Каталитическое восстановление метилового эфира 4-амино-2-оксибензойной кислоты. Стелт, Наута** (Die katalytische Reduktion des 4-amino-2-hydroxy-benzoesauren Methylesters. Stelt C. van der, Nauta W. Th.), Arzneimittel-Forsch., 1957, **7**, № 4, 278—279 (нем.; рез. англ., итал.)

При гидрировании $4\text{-}NH_2\text{-}2\text{-}HOC_6H_3COOCH_3$ на Rh/C (**I**) или Pt-черни (**II**) в лед. CH_3COOH при 50° получают $4\text{-}NH_2\text{-}2\text{-}HOC_6H_9COOCH_3 \cdot CH_3COOH$ (**III**), т. пл. 136—137° (из ацетона). Трудность выделения и очистки **III**, по-видимому, зависит от наличия стереоизоме-

ров. Выход **III** при применении **I** несколько выше, чем в случае **II**. Нагреванием **III** > 160° получают в-во с т. пл. 260°. В. Скородумов

68812. **Некоторые шиффовы основания *п*-диметиламино- и *п*-диэтиламинобензальдегида. Накамити, Уэбстер** (Some schiff bases of *p*-dimethylamino- and *p*-diethylaminobenzaldehyde. Nakamichi Masumi, Webster George L.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 2, 159—161 (англ.)

С целью получения местных анестетиков, близких по строению к аминофенил-2-оксазолину, конденсацией *п*-$R_2NC_6H_4CHO$ (**I**) (где R = CH_3 или C_2H_5) с первичными аминоспиртами (АС) и аминоэфирами общей ф-лы $R'NH_2$ синтезированы $RC_6H_4CH{=}NR'$ (**II**), строение которых подтверждено ИК-спектрами. В случае конденсации **I** с АС производные оксазолидина не образуются. 0,1 моля **I**, 0,12 моля $R'NH_2$ и 50 *мл* абс. C_6H_6 кипятят 2—3 часа (до постоянного объема воды в водоотделителе), отгоняют в вакууме C_6H_6, масло выливают в воду с льдом. Если органич. слой затвердевает, кристаллич. массу растирают с холодной водой, отфильтровывают, сушат, перекристаллизовывают из петр. эфира (уголь) (метод А). Если органич. слой не затвердевает, его извлекают эфиром, эфирный р-р промывают водой, отгонкой эфира выделяют **II** (метод Б). По методу А получены следующие **II** (R = CH_3) (приводятся R', выход в %, т. пл. в °С): CH_2CH_2OH, 57, 103—104; $CH_2CH(OH)CH_3$, 67, 98—99; $CH(C_2H_5)CH_2OH$, 25, 70—71. По методу Б получены следующие **II** (приводятся R, R', выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С (из петр. эф.), для жидкостей $n^{20}D$, d^{27}): CH_3, $(CH_2)_3OH$, 62, 72—74; CH_3, $(CH_2)_2OCH_3$, 63, 132—140/0,3, 1,6052, 1,049; CH_3, $(CH_2)_3OCH_3$, 33, 147—150/0,4, 1,5892, 1,016; CH_3, $(CH_2)_3OC_3H_7$-*изо*, 48, 142—144/0,4, 1,5680, 1,076; CH_3, $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 65, 134—140/0,2, 1,5870, 1,073; C_2H_5, $(CH_2)_2OH$, 58, 137—142/0,4, 1,6253; C_2H_5, $(CH_2)_3OH$, 47, 156—160/4, 1,6120; C_2H_5, $CH_2CH(OH)CH_3$, 39, 56—57; C_2H_5, $CH(C_2H_5)CH_2OH$, 30, 67—68; C_2H_5, $(CH_2)_2OCH_3$, 70, 132—138/0,3, 1,5910, 1,049; C_2H_5, $(CH_2)_3OCH_3$, 36, 142—146/0,5, 1,5818, 1,036; C_2H_5, $(CH_2)_3OC_3H_7$-*изо*, 67, 152—156, 1,5600, 0,975; C_2H_5, $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 56, 140—144/0,2, 1,5755, 0,976. М. Карпейский

68813. **Окисление с помощью дибензоата йодистого серебра. Часть II. Получение симметричных азосоединений из некоторых первичных ароматических аминов. Раман** (Oxidations with silver iodide dibenzoate. Part II. Preparation of *s*-azo compounds from some aromatic primary amines. Raman P. S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, **A45**, № 2, 65—68 (англ.)

$ArNH_2$ (**I**) при окислении $(C_6H_5COO)_2AgJ$ (**II**) (см. предыдущую часть, РЖХим, 1957, 66012), полученным из C_6H_5COOAg и J_2, дают $ArN{=}NAr$ (**III**). По мнению авторов, р-ция идет с образованием свободного радикала $ArNH^{\cdot}$, который димеризуется в гидразосоединение с последующим окислением **III**. Гидразобензол (**IV**) легко окисляется **II** в **III** (Ar = C_6H_5). $C_6H_5NH_2$ при окислении **II** дает смолу, из которой выделяют следы **III** (Ar = C_6H_5). 0,04 моля C_6H_5COOAg и 0,04 *г-атома* йода в 140 *мл* абс. C_6H_6 нагревают без доступа влаги, добавляют 0,02 моля 4-$ClC_6H_4NH_2$ в абс. C_6H_6, встряхивают 15 мин., фильтрат концентрируют в вакууме до 40 *мл*, из полученной смеси **III** и C_6H_5COOH с помощью $NaHCO_3$ выделяют **III** (Ar = 4-ClC_6H_4), выход 40%, т. пл. 184—185° (из сп., затем ацетона). Аналогично получают следующие **III** (приводятся заместители в Ar, выход в %, т. пл. в °С): 4-Br, 41, 203—205 (из ацетона); 4-NO_2 (нагревание 75 мин.), 44, 223—224 (из ацетона); 2-Cl-4-NO_2 (кипячение 90 мин.), 56, 275—276 (из бзл.); 4-CH_3 (C_6H_5COOH отделяют), 28, 143—144 (из сп.). К **II** прибавляют 3,7 *г* **IV**, встряхивают 15 мин., нагревают 10 мин., фильтрат упаривают досуха, извлекают эфиром, выход **III** (Ar = C_6H_5) 94%, т. пл. 67—68° (из водн. сп.). М. Карпейский

68814. **Противотуберкулезное действие некоторых гидразидов и гидразонов — производных *п*-амино-*о*-галоидбензойных кислот. Стоическу-Кривец, Мэндэшеску** (Acţiunea antituberculoasă a unor hidrazide şi hidrazone derivate din acizii *p*-amino-*o*-halogeno-benzoici. Stoicescu-Crivetz L., Mănăşescu L.), Studii si cercetări de chim., 1956, **4**, № 3—4, 175—182 (рум.; рез. русск., франц.)

При поисках новых противотуберкулезных средств из 2-X-4-$NO_2C_6H_3COOCH_3$ (**I**) синтезированы 2-X-4-$NH_2C_6H_3COOCH_3$ (**II**), 2-X-4-$NH_2C_6H_3CONHNH_2$ (**III**), где X = Cl (**IIIа**) и Br (**IIIб**) (вместо ожидаемого **III**, X = J, получается 4-$NO_2C_6H_4CONHNH_2$ (**IV**)) и 2-X-4-NH_2-$C_6H_3CONHN{=}CHC_6H_2R$-2'-R-3-R'-4' (**V**). К 6 *г* 2-Cl-4-$NO_2C_6H_3COOH$ в 160 *мл* CH_3OH прибавляют 8 *мл* конц. H_2SO_4, кипятят 6—8 час., получают **I**, X = Cl (**Iа**), выход 6 *г*, т. пл. 78—80° (из водн. сп.). Аналогично получают **I** (приводятся X, т. пл. в °С): Br (**Iб**), 84; J (**Iв**) 88. Восстановлением **I** $SnCl_2$ и HCl (к-той) получают **II** (приводятся X, т. пл. в °С (из воды)): Cl (**IIа**), 104; Br, 94; J, 120. К 3 *г* **Iа** при охлаждении постепенно прибавляют 3 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$, при дальнейшем охлаждении холодной водой получают **IIIа**, выход 1,5 *г*, т. пл. 175° (из водн. сп.). **IIIа** получают также из **IIа**. Аналогично из 4 *г* **Iб** получают **IIIб**, выход 2 *г*, т. пл. 210°; из **Iв** получают **IV**, т. пл. 210°. Смешением и нагреванием при ~100° эквивалентных кол-в спирт. р-ров **IIIа** и 2-HOC_6H_4CHO получают **V**, X = Cl, R = OH, R' = R'' = H, выход 1 *г*, т. пл. 190°. Аналогично получают **V** (приводятся X, R, R', R'', т. пл. в °С): Cl, H, H, H, 195; Cl, H, OH, H, 226; Cl, H, $N(CH_3)_2$, —; Cl, H, H, $NHCOCH_3$, 255; Br, OH, H, H, 215; Br, H, OH, H, 226; Br, H, H, $N(CH_3)_2$, 207 (разл.). Эфиры — обладают несколько меньшим противотуберкулезным действием (ПТД), чем исходные к-ты; гидразиды и гидразоны обладают значительно меньшим ПТД. В. Скородумов

68815. **1-Арил-3,3-диалкилтриазены как вещества, задерживающие развитие опухолей. Рондестведт, Дейвис** (1-Aryl-3,3-dialkyltriazenes as tumor inhibitors. Rondestvedt Christian S. Jr, Davis Stanley J.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 2, 200—203 (англ.)

С целью получения в-в, задерживающих развитие опухолей, и выяснения зависимости активности от строения синтезированы $ArN{=}NN(R)R'$ (**I**) сочетанием ArN_2Cl (**II**) с $RR'NH$ в щел. среде. При сочетании **II** с CH_3NH_2 получают смесь **I** и $(ArN{=}N)_2N(CH_3)$, который в противоположность **I** нерастворим в CH_3OH. Некоторые **I** (R = H) термически неустойчивы, как и продукты сочетания **II** с этиленимином (**III**). **I** (RR' = $= CH_2CH_2$) при разложении дают ArN_3 и C_2H_4. Показано, что **I** (R = CH_3) активны против саркомы-180 у мышей. **I**, имеющие в положении N^3 алкил более высокого мол. веса, а также **I** с гетероциклич. NRR'-группой, неактивны. $ArNH_2$ диазотируют в присутствии 3 молей HCl, фильтруют, проводят сочетание с $RR'NH$ по следующим методам; А) К смеси $RR'NH$ с избытком р-ра Na_2CO_3, содержащего лед, за 10—20 мин. прибавляют р-р **II**, перемешивают 30 мин. при 5—10°, извлекают эфиром, C_6H_6, CCl_4 или петр. эфиром, р-ритель отгоняют в вакууме. Б) $RR'NH$ растворяют в воде с 1 *экв* HCl, смешивают с **II**, смесь прибавляют к избытку холодного р-ра Na_2CO_3. В) $RR'NH$ растворяют в р-ре **II**, при 5—10° добавляют р-р NaOH до щел. р-ции. Г) Аналогично В, но вместо NaOH используют CH_3COONa. Д) К р-ру **II** добавляют большой избыток CH_3NH_2, продукт промывают водой, растирают с CH_3OH, к фильтрату прибавляют воду и получают **I**. Е) К р-ру **II** добавляют CH_3COONa, затем 2 *экв* **III**, снова избы-

ток CH_3COONa, отфильтровывают **I**, дополнительное кол-во I получают прибавлением Na_2CO_3 к фильтрату. Ж) Аналогично Г, после CH_3COONa добавляют Na_2CO_3. З) 0,2 моля $ArNH_2$ в 150 *г* конц. H_2SO_4 и 70 *г* воды диазотируют $NaNO_2$, сочетание проводят по методу В. Получены следующие I (приводятся Ar, R, R′, метод, выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С (р-ритель)): C_6H_5, $(CH_2)_2OH$, $(CH_2)_2OH$, А, 82, 140—160/1 (разл.); C_6H_5, *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, А, 82, 100—104/0,5; C_6H_5, *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, А, 69, 40—40,2; C_6H_5, *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, А, 84, 123—125/0,8; C_6H_5, *изо*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, А, 75, 106—108/0,7; C_6H_5, *втор*-C_4H_9, *втор*-C_4H_9, А, 71, 109—111/0,3; C_6H_5, *н*-C_5H_{11}, *н*-C_5H_{11}, Б, 60, 140—141,5/1; C_6H_5, *изо*-C_5H_{11}, *изо*-C_5H_{11}, Б, 62, 128—130/1; C_6H_5, *н*-C_6H_{13}, *н*-C_6H_{13}, Б, 70, 156—158/0,6; C_6H_5, *изо*-C_6H_{13}, *изо*-C_6H_{13}, Б, 48, 144—145/0,7; C_6H_5, циклогексил, циклогексил, Б, 38, 127—128 (бзл.); C_6H_5, RR′ = $(CH_2)_4$, А, 86, 49—50 (петр. эф.); *о*-толил, CH_3, CH_3, А, 86, 78—79/0,5; *п*-толил, CH_3, циклогексил, В, 85, 122/0,1; *п*-толил, CH_3, C_6H_5, Г, 84, 66,5—68 (петр. эф.); *п*-толил, CH_3, Н, Д, 81—82 (водн. CH_3OH); *п*-толил, CH_3, *п*-толилазо, —, Д, —, 147 (петр. эф.); *п*-толил, NRR′ = 1,2,3,4-тетрагидроизохинолил, В, 66, 75—76 (петр. эф.); *п*-толил, NRR′ = 6-метокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолил. В, 82, 71,5—72,5 (петр. эф.); 2,3-ксилил, CH_3, CH_3, А, 79, 120—121/5; 2,4-ксилил, CH_3, CH_3, В, 90, 53—53,5 (петр. эф.); 2,6-ксилил, CH_3, CH_3, В, 74, 72—73/0,3; мезитил, CH_3, CH_3, В, 80, 83/0,4; 2,6-диэтилфенил, CH_3, CH_3, А, 45, 94,0—94,5/0,3; *п*-HOC_6H_4, CH_3, CH_3, В, 19, 93,5 (разл.; из бзл.); *о*-анизил, CH_3, CH_3, В, 86, 89,5—90,5/0,2; *п*-анизил, CH_3, циклогексил, В, 80, 152/0,4; *п*-анизил, CH_3, *п*-анизилазо, Д, —, 110—110,5 (разл.; петр. эф.); *о*-фенетил, CH_3, CH_3, В, 90, 104,5/0,4; *м*-фенетил, CH_3, CH_3, 92, 60,5—61,5 (петр. эф.); *п*-фенетил, CH_3, CH_3, В, 100, 53,5—54 (петр. эф.); 2,5-диэтоксифенил, CH_3, CH_3, А, 33, 139—140/0,5; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, CH_3, CH_3, В, 100, 92—93,5 (водн. CH_3OH); *м*-BrC_6H_4, CH_3, CH_3, А, 93, 101—102/0,25; *п*-BrC_6H_4, CH_3, CH_3, Г, 59, 63—63,5 (петр. эф.); *п*-BrC_6H_4, CH_3, Н, Д, 86—87 (петр. эф); *п*-BrC_6H_4, CH_3, *п*-бромфенилазо, Д, 142—142,5 (разл.; бзл.); *п*-BrC_6H_4, $(CH_2)_2$, Е, 33, 56—56,5 (разл.; петр. эф.); *о*-ClC_6H_4, CH_3, CH_3, А, 83, 146,3—146,5/12; *м*-ClC_6H_4, CH_3, CH_3, А, 96, 97—99/0,4; *м*-$F_3CC_6H_4$, CH_3, CH_3, А, 87, 76—78/1,3; *о*-$NO_2C_6H_4$, CH_3, CH_3, В, 85, 32,5—33,5; *п*-$NO_2C_6H_4$, CH_3, циклогексил, В, 87, 81—82 (петр. эф.). Получены также следующие I, R = R′ = CH_3 (даны Ar, метод, выход в %, т. кип. в °С или т. пл. в °С (р-ритель)): 5-Cl-2-$CH_3OC_6H_3$, А, 74, 56,5—57 (петр. эф.); 2-CH_3O-4-$NO_2C_6H_3$, В, 92, 113—113,5 (бзл. + петр. эф.); 2-CH_3O-5-$NO_2C_6H_3$, В, 100, 140,5—141 (из *н*-C_4H_9OH); 4-CH_3O-2-$NO_2C_6H_3$, А, 75, 57—58 (из бзл.); α-нафтил, Ж, 48, 38,5—39 (петр. эф.); β-нафтил, Ж, 94, 57—57,2 (петр. эф.); 3-F_3C-4-$NO_2C_6H_3$, В, 85, 70,5—71,5 (бзл. + петр. эф.); 2-CH_3-4-$NO_2C_6H_3$, В, 100, 120—120,5 (петр. эф.); 4,4′-дифениленбис, В, 100, 176—176,5 (из бзл.); тиазолил-2, З, 33, 75—75,5 ($(изо$-$C_3H_7)_2O$); хинолил-3, В, хороший, 131,5 (из ацетона); пиридил-3, В, 76, 81/0,3. I (Ar = *п*-толил, RR′ = $(CH_2)_2$), полученный по методу Е, при перегонке в вакууме дает *п*-$CH_3C_6H_4N_3$, т. кип. 31,5/0,15 *мм*. *п*-$CH_3OC_6H_4N_2Cl$ по методу Е дает смесь 60% *п*-$CH_3OC_6H_4N_3$ и 40% **I**. Из $C_6H_5N_2Cl$ в аналогичных условиях получают $C_6H_5N_3$, т. кип. 63—66/21 *мм*, $\lambda_{макс}$ 285, 278, 248 *мμ*, ИК-спектр 2120 $см^{-1}$. *п*-$NO_2C_6H_4N_2Cl$ по методу Е дает, по мнению авторов, **I**, т. пл. 70—70,5 (сильное разл.; из петр. эф.), который при стоянии разлагается с образованием *п*-$NO_2C_6H_4N_3$.

М. Карпейский

68816. **О бензгидрилалкиламинах. К вопросу исследования замедляющего митоз действия колхицина.** Летре, Вик (Über Benzhydrylalkylamine. Ein Beitrag zur Analyse der mitosehemmenden Wirkung des Colchicins. Lettré Hans, Wick Kurt), Liebigs Ann. Chem., 1957, **603**, № 1—3, 189—199 (нем.)

Описан синтез β,β-дифенилэтиламинов $RC_6H_4CHC_6H_5$-CH_2NH_2 (**Iа** R = H, **Iб** R = OCH_3) и β,β-дифенилпропиламинов $RC_6H_4CH(C_6H_5)CH_2CH_2NH_2$ (**IIа** R = H, **IIб** R = OCH_3). При испытании на культуре ткани активность показали **Iб**, **IIб** и γ-фенил-γ-анизилаллиламин (**III**) — все с метоксильной группой. **Iб**, **IIб** и **III**, приблизительно, в три раза менее активны, чем метоксистилбиламин. К 0,2 моля бензофенона и 0,22 моля CH_3CN в 150 *мл* абс. эфира прибавляли по каплям суспензию 0,25 моля $NaNH_2$ в 75 *мл* абс. эфира. Нагревали 1 час, получили β-окси-β,β-дифенилпропионитрил (IV), выход 85%, т. пл. 144—145 (из сп. или циклогексана, или ацетона). Аналогично получены: из пропионитрила (V) α-метил-β-окси-β,β-дифенил-V, выход 82%, т. пл. 129—130° (из сп.), из *п*-метоксибензофенона β-окси-β-фенил-β-анизил-V (VI), выход 84%, т. пл. 135—137° (из сп.). К горячему р-ру 15 *г* **IV** в 500 *мл* абс. C_6H_6 быстро прибавляли 20 *г* P_2O_5, кипятили 45 мин., получили β,β-дифенилакрилонитрил (VII), выход 100%, т. пл. 49—50° (из сп.). Из 20 *г* **VI** получили аналогично 5,9 *г* β-фенил-β-анизилакрилнитрил (**VIII**), т. пл. 74—76° (из циклогексана). Кроме того получен изомер **VIII** (**VIIIа**) в виде сиропа. 1 *г* **VII** 14 час. кипятили с 1 *г* KOH 6 *мл* спирта и 1,5 *мл* воды, получили β,β-дифенилакриловую к-ту (выход 27%) и β,β-дифенилакриламид, выход 61%, т. пл. 155—157°. 2 *г* **VIII** кипятили 26 час. с 1,4 *г* KOH в 9 *мл* спирта и 2 *мл* воды, получили: 0,5 *г* β-фенил-β-анизилакриламида, т. пл. 153—155° (из сп.), 1,55 *г* высокоплавящейся формы β-фенил-β-анизилакриловой к-ты (IX), т. пл. 184—185° (разл.). 2 *г* **VIIIа** аналогично омыляли 40 час., получили 2,1 *г* низкоплавящейся формы **IX**, т. пл. 146—147°. 6 *г* **VII** в 50 *мл* абс. эфира прибавили к амальгамированной алюминиевой пудре, приготовленной из 6 *г* Al. В течение 5 час. прибавляли 4 *мл* воды. Через 20 час. получили β,β-дифенилпропионитрил (X), выход 98%, т. пл. 91—92° (из сп.). β-Фенил-β-анизилпропионитрил (XI) приготовлен из смеси **VIII** и **VIIIа** аналогично, выход 93%, т. пл. 48°. К 3 *г* **VII** в 250 *мл* спирта в течение 2 час. прибавляли 50 *г* амальгамы натрия. Через 2 часа получено 2,6 *г* **VI**, β,β-дифенилпропиониламида (XII), т. пл. 50—52°, и 0,5 *г* β,β-дифенилпропионовой к-ты. **XII** был получен также при омылении **X**, выход 33%. Из **XI** при омылении (как в случае **VII** или **X**) после кипячения 3 часа было получено 70% β-фенил-β-анизилпропиониламида (XIII) и 30% соответствующей к-ты, т. пл. 127—128,5°. **XIII**, т. пл. 143—144° (из сп.). **XI** в 1 *г* **X**, 50 *мл* лед. CH_3COOH, 1 *мл* конц. H_2SO_4 гидрировали Pt из 50 *мг* PtO_2. После очистки через оксалат получен хлоргидрат **IIа**, выход 56%, т. пл. 215—216° (с окрашиванием, из сп.-эф.); N-бензоил-**IIа**, т. пл. 105—106 (из сп.). Аналогично **IIа** получен из **VII** (выход 63%) и из **IV**, выход 61%. **IIб** получен аналогично из **XI**, выход хлоргидрата 54%, т. пл. 178—179° (из сп.-эф.). 1,13 *г* **XII** суспендировано в 25 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, содержащего 0,37 *г* хлора. Смесь при хорошем перемешивании медленно нагревали до 70° и выдержали 1 час. Из эфирной вытяжки получили хлоргидрат **Iа**, выход 40%, т. пл. 255—256° (из сп.-эф.). **IIб** получили аналогично из **XIII**, через оксалат получен хлоргидрат **IIб**, т. пл. 197—199° (из сп.-эф.); N-бензоил-**IIб**, т. пл. 143,5—144,5°. Кроме того **IIб** получили гидрированием фениланизилацетонитрила, выход 60%. 4,1 *г* **VII** в эфире восстановили 0,76 *г* $LiAlH_4$ при т-ре $< 5°$, через оксалат получили хлоргидрат γ,γ-дифенилаллиламина (**XIV**); N-бензоил-**XIV**, т. пл. 150—151°. При гидрировании **XIV** получается хлоргидрат **IIа**. При восстановлении **VIII** $LiAlH_4$ получен γ-фенил-γ-анизилаллиламин (**XV**) в виде оксалата, выход 70%; хлоргидрат **XV**, т. пл. 171—173°. α-Фенил-β-анизилакрилнитрил восстановили $LiAlH_4$, получали β-фенил-γ-анизилпропиламин;

хлоргидрат, т. пл. 173—174°; N-бензоил, т. пл. 85—86,5°.
В. Киселев

68817. О так называемом монофталоилбензидине Б. П. Порай-Кошица. Пищимука П. С., Жуковская О. А., Зап. Харьковск. с.-х. ин-та, 1957, **14(51)**, 5—7

Авторами доказано, что «монофталоилбензидин» (I) (Порай-Кошиц Б. А., Мострюков, Ж. общ. химии, 1940, **10**, 629) является первичным амином, несмотря на отсутствие диазореакции. Для доказательства была применена характерная р-ция ароматич. и гетероциклич. первичных аминов с Se, в результате которой получаются селеназиновые красители (II). Смесь I, $(CH_3CONH)_2Hg$ и Se нагревают в толуоле, р-ритель удаляют и извлечением $CHCl_3$ выделяют II. Тот факт, что р-ция I с Se протекает при 111° вместо 20° подтверждает предположение Б. А. Порай-Кошица о том, что NH_2-группа I полусвободна. Т. Краснова

68818. Азосочетание некоторых диметилдитиофенолов. Корделла, Пассерини (Diazocopulazione di alcuni dimetilditiofenoli. Cordella G., Passerini R.), Boll. scient. Fas. chim. industr. Bologna, 1956, **14**, № 4, 104—106 (итал.)

Продолжая исследования $C_6H_5SCH_3$, его метоксипроизводного и фенилалкилселенидов (РЖХим, 1957, 30576), а также в связи с работой по сочетанию в-в общей ф-лы $C_6H_4(OR)_2$ с $ArN{\equiv}NX$ (Meyer и др., Ber., 1914, **47**, 1741), авторы синтезируют ряд сульфидов общей ф-лы $CH_3SC_6H_4SC_6H_3RR'$ (I) и соответствующих дисульфонов общей ф-лы $CH_3SO_2C_6H_4SO_2C_6H_3RR'$ (II), где R и R' = H или NO_2. Диазораствор в CH_3COOH из 5 *г* 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NH_2$, полученный ранее (Meyer и др., см. выше), вливают в р-р 2,3 *г* *м*-$C_6H_4(SCH_3)_2$; через 4 часа получают 2,4-$(CH_3S)_2C_6H_3N{=}NC_6H_3(NO_2)_2$-2',4' (**III**), выход 2,7 *г*, т. пл. 204° (из лед. CH_3COOH, C_6H_5Cl). Восстановлением III Sn и HCl с последующей экстракцией эфиром получают 2,4-$(CH_3S)_2C_6H_3NH_2$; ацетильное производное, т. пл. 114°. Из р-ра 2,3 *г* *n*-$C_6H_4(SCH_3)_2$ (получен из 4-$NH_2C_6H_4SCH_3$ по Лумброзо, Пассерини (см. РЖХим, 1957, 59956)) в CH_3COOH действием 2 молей $[2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3N{=}N]_2SO_4$ (**IV**) получают *n*-$[2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3S]_2C_6H_4$ (**V**), т. пл. 270—71° (из C_5H_5N). **V** получают также конденсацией *n*-$C_6H_4(SH)_2$ с 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3Cl$. Аналогично, из *o*-$C_6H_4(SCH_3)_2$ и **IV** (16 час.) получают *o*-$[2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3S]_2C_6H_4$, т. пл. 214—215°. 25 *г* *o*-$NH_2C_6H_4SCH_3 \cdot H_2SO_4$ в 7,5 *мл* конц. H_2SO_4 диазотируют при < 5° водн. р-ром 10,6 *г* $NaNO_2$, прибавляют в р-р 40 *г* C_2H_5OCSSK в 180 *мл* воды при 50°, по окончании выделения газа выдерживают при 50° еще 1 час, экстрагируют эфиром, удаляют эфир, вновь нагревают при ~100° 3 часа с 11 *г* KOH в 100 *мл* спирта и 4 *г* глюкозы, выпаривают до небольшого объема с прибавлением 1 *г* Zn-пыли, подкисляют H_2SO_4, перегоняют с паром, дистиллат экстрагируют эфиром, получают *o*-$HSC_6H_4SCH_3$, выход 15 *г*, т. кип. 131—132°/15 *мм*. Аналогично, из *м*-$NH_2C_6H_4SCH_3$ получают *м*-$HSC_6H_4SCH_3$, т. кип. 136—138°/15 *мм*. Эти сульфиды характеризуются в виде нитро- и динитрометилтиодифенилсульфидов по ранее известному методу (Bost и др., J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 1985). Действием 36%-ной H_2O_2 сульфиды окисляют до соответствующих дисульфонов. Аналогично получают I [даются положение CH_3S-группы, 2-R, 4-R', т. пл. в °С (из сп.)]: *o*, NO_2, H, 123; *o*, H, NO_2, 77; *o*, NO_2, NO_2, 125; *м*, NO_2, H, 85; *м*, H, NO_2 46, *м*, NO_2, NO_2, 112; *n*, NO_2, H, 105—106; *n*, H, NO_2, 71—72; *n*, NO_2, NO_2, 140—141; а также II (даются положение CH_3SO_2-группы, другие показатели те же): *o*, NO_2, H, 154—155; *o*, H, NO_2, 166; *o*, NO_2, NO_2, 193—194; *м*, NO_2, H, 175; *м*, H, NO_2 224; *o*, NO_2, NO_2, 145; *n*, NO_2, H, 197—198; *n*, H, NO_2, 281—282; *n* NO_2, NO_2, 235—236. В. Скородумов

68819. Хлорпроизводные *o*-диметиламинопропиламинодифенилсульфида. Бергер, Станмайер (Chlorinated *o*-dimethylaminopropylaminodiphenyl sulfide derivatives. Burger Alfred, Stanmyer Joseph L., Jr), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1382—1385 (англ.)

Синтезированы Cl-производные диметиламинопропиламинодифенилсульфида и диметиламиноациламидодифенилсульфида — аналоги с открытой цепью 10-диалкиламиноалкилфенотиазина и его 2-хлорпроизводного (хлорпромазина). 1 моль 3-$ClC_6H_4SO_3Na$, 1 моль $POCl_3$ и 0,5 моля PCl_5 нагревают 15 час. при 170—180°, разлагают 1,5 *л* ледяной воды, выход 3-$ClC_6H_4SO_2Cl$ (**I**) 56—69%, т. кип. 142—145°/16 *мм*. **I** восстановлением Sn и HCl превращают в 3-ClC_6H_4SH, выход 31,5%, т. кип. 90—92°/13 *мм*. 1 моль 2-$ClC_6H_4NO_2$ прибавляют к 0,8 моля соответствующего тиофенола (ТФ) в 5%-ном водн. или спирт. р-ре 1 моля NaOH, кипятят 2,5 часа, осадок промывают горячим спиртом, фильтрат перегоняют с паром, остаток замещ. 2-нитродифенилсульфида (НДС) перекристаллизовывают из спирта (уголь); в случае 1,4-$Cl_2C_6H_3NO_2$ или 1,2-$(NO_2)_2$-4-ClC_6H_3 нагревание производят 1 час и осадок перекристаллизовывают из лед. CH_3COOH или спирта (перечисляются заместители в ТФ и хлорнитробензоле, заместители в НДС, выход НДС в %, т. пл. в °С (испр.)): 1-SH-2-NH_2, 1-NO_2-2-Cl, 2'-NH_2, 50, 85—86; 1-SH-3-Cl, 1-NO_2-2-Cl, 3'-Cl, 41, 105—107; 1-SH-4-Cl, 1-NO_2-2-Cl, 4-'Cl, 48, 95—97; SH, 1,4-Cl_2-2-NO_2, 4-Cl, 90, 81,5—84,5; 1-SH-2-NH_2, 1,4-Cl_2-2-NO_2, 2'-NH_2-4-Cl, 91, 128—130; 1-SH-3-Cl, 1,4-Cl_2-2-NO_2, 3',4-Cl_2 (из CH_3COOH), 85, 81—83; 1-SH-4-Cl, 1,4-Cl_2-2-NO_2, 4,4'-Cl_2, 99, 159,5—162,5; SH, 1,2-$(NO_2)_2$-4-Cl, 5-Cl, 50, 125; 1-SH-4-Cl, 1,2-$(NO_2)_2$-4-Cl, 4',5-Cl_2 (из CH_3COOH), 47, 119—126. Из соответствующих 2'-аминодифенилсульфидов р-цией Зандмейера синтезируют 2-$NO_2C_6H_4SC_6H_4Cl$-2' и 2-NO_2-4-$ClC_6H_3SC_6H_4Cl$-2', выход 36 и 28%, т. пл. 121—122 и 70—71,5° (из сп.). 1 моль НДС восстанавливают 5 молями 100%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и скелетным Ni в 4,5 *л* спирта (50°, затем кипятят 1 час), фильтрат (уголь) выпаривают в вакууме, получают замещ. 2-аминодифенилсульфиды (АДС). Кипятят 0,02 моля АДС с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии конц. H_2SO_4 2 часа, выливают в воду, подщелачивают Na_2CO_3 и перекристаллизовывают полученные ацетамиды (АЦ). 0,1 моля $ClCH_2CH_2COCl$ в 20 *мл* ацетона по каплям прибавляют к кипящему р-ру 0,2 моля АДС в 10—200 *мл* ацетона, кипятят 1 час, выливают в 300 *мл* 12%-ной HCl, осадок перекристаллизовывают из CH_3OH, получают N-β-хлорпропионамиды (ХПА). 1 моль ХПА и 20%-ный р-р 10 молей $(CH_3)_2NH$ в безводн. C_6H_6 нагревают при 100° 24 часа, отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают 10%-ным NaOH и экстрагируют эфиром, удаляют эфир, жидкие диметиламинопропионамиды (ПАМ) перегоняют, твердые перекристаллизовывают из гексана или изооктана; хлоргидраты (ХГ) ПАМ получают в эфирном р-ре и перекристаллизовывают из спирта + эфир. 26 ммоля ПАМ в 200 *мл* эфира прибавляют к р-ру 32,5 ммоля $LiAlH_4$ в 200 *мл* эфира (кипение) и кипятят еще 20 час., получают соответствующие диметиламинопропиламинопроизводные (ППР) (метод А). Или 86 ммоля АДС в 250 *мл* толуола обрабатывают 2,1 *г* NaH, кипятят 4 часа, прибавляют 43 ммоля $(CH_3)_2N(CH_2)_3Cl$, кипятят 13 час., получают ППР. Аналогичными способами получены следующие АДС, АЦ, ХПА, ПАМ и ППР (перечисляются заместитель в положении 2, положение Cl, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С основания или ХГ): NH_2, —, 65, 167—168/1, —; NH_2, 2', 57, —, 76—77,5; NH_2, 3', 76, 169—172/1,9, 173—177 (ХГ); NH_2, 4', 74, 164—166/0,45, 172—174 (ХГ); NH_2, 4, 74, —, 63—65; NH_2, 4,3' (метод А), 43, 194/0,65, 41,5—44

(ХГ, т. пл. 158,5—163°); NH_2, 4,4′, 183—189/0,7, 71,5—72,5; NH_2, 5, 46, 172—174/1, 184,5—189,5 (ХГ · H_2O); NH_2, 5,4 (метод А), 57, 196/2,5, 169—174 (ХГ); $NHCOCH_3$, 3′, 10, —, 104—105; $NHCOCH_3$, 4′, 40, —, 118—119; $NHCOCH_3$, 4,4′, —, —, 69,5—71,5; $NHCOCH_3$, 5, —, —, 68—70; $NHCOCH_3$, 5,4′, 58, —, 117—118; $NHCOCH_2CH_2Cl$, 4, 97, —, 87—89; $NHCOCH_2CH_2Cl$, 4,4′, 86, —, 142—143; $NHCOCH_2CH_2Cl$, 5,4′, 79, —, 129—130,5; $NHCOCH_2CH_2N(CH_3)_2$, 4,4′, 45, —, 78—80; $NHCOCH_2CH_2$-$N(CH_3)_2$, 5,4′ (**II**), 36, —, 81,5—83,5; $NH(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 4,4′ (**III**), 44, 196—198/0,6, 157,5—159,5 (ХГ); $NH(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 5,4′ (**IV**), 31,5, 227—229/2,9, 128—135 (ди-ХГ · $^1/_2H_2O$); $NH(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 4′, 38, 198—199,5/1,5, 171—172 (ХГ) (разл.); $NHCOCH{=}CH_2$, 4 (из ХПА при действии $(CH_2)_2NH$), 40, 211/2,3, 72,5—74. Аналогично получают $(CH_3)_2NCH_2CH_2CONHC_6H_5$, выход 37%, т. кип. 149°/1,4 *мм* и 136°/0,25 *мм*; ХГ, т. пл. 197—199°; $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2NHC_6H_5$, выход 32,4%, т. кип. 83—84°/0,4 *мм*; ди-ХГ, т. пл. 174,5—178,5° (разл.). 0,303 моля 2-$CH_3CONHC_6H_4SC_6H_5$, 0,303 моля 30%-ной H_2O_2, 50 *мл* спирта и 10 *мл* CH_3COOH кипятят 12 час., выливают в 150 *мл* воды и упаривают до 100 *мл*, получают 2-$CH_3CONHC_6H_4S(O)C_6H_5$ (**V**), выход 42,4%, т. пл. 99—101° (из *изо*-$(C_3H_7)_2O$). 3,2 *г* **V** в 75 *мл* конц. HCl кипятят 2 часа, декантируют, нейтрализуют, экстрагируют эфиром, перегонкой выделяют 2-$NH_2C_6H_4SC_6H_5$ (**VI**), выход 0,3 *г*, т. кип. 135—140°/0,7 *мм*; ХГ, 211—214° (разл.). 4,46 *г* **V** и 17 *мл* 24%-ной HBr размешивают 30 мин. и кипятят 1 час, получают бромгидрат **VI**, т. пл. 213—215° (из сп. + эф.). **II** значительно увеличивает время выживания мышей, получивших летальные дозы рентгеновских лучей. **III** и **IV** in vitro активны против значительного числа патогенных грибков. Все т-ры плавления исправлены. В. Скородумов

68820. О реакции между пятисернистым фосфором и ароматическими спиртами. Я м а с а к и (芳香族アルコールと五硫化リンの反應 . 山崎太郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 236—239 (японск.)

Изучено действие P_2S_5 на первичные (бензиловый спирт (**I**), 2-фенилэтанол (**II**)), вторичные (бензгидрол (**III**), α-нафтилфенилкарбинол (**IV**), 1-фенилэтанол (**V**), этилфенилкарбинол (**VI**)) и третичные (трифенилкарбинол (**VII**), три-*n*-толилкарбинол (**VIII**) и диметилфенилкарбинол (**IX**)) ароматич. спирты и пиролиз продуктов р-ции. Р-ция между P_2S_5 и первичными и вторичными ароматич. спиртами проходит также как в случае алифатич. спиртов (Пищимука П. А., J. Pr. Chem., 1911, 84, 748) и приводит к эфирам дитиофосфорной к-ты $(RO)_2$ PSSH (**X**), пиролиз которых дает H_2S, меркаптаны, тиоэфиры. К 11 *г* P_2S_5 в 50 *мл* C_6H_6 добавляют по каплям 22 *г* **I** в 50 *мл* C_6H_6, нагревают на водяной бане до выделения H_2S, добавляют р-р $NiSO_4$ в метаноле, получают Ni-соль **X** ($R = C_6H_5CH_2$), т. пл. 137°. Пиролиз **X** ($R = C_6H_5CH_2$) при т-ре > 95° привел к H_2S, бензилмеркаптану, дибензилсульфиду, стильбену (**XI**) и небольшому кол-ву смол. При нагревании при 120° смеси 9,8 *г* P_2S_5 и 4,4 *г* **II** образуется **X** ($R = C_6H_5CH_2CH_2$), Ni-соль, т. пл. 84°; пиролиз **X** ($R = C_6H_5CH_2CH_2$) при т-ре > 160° дал H_2S, дифенэтилсульфид, фенэтилмеркаптан, стирол и смолы. Р-ция порошка P_2S_5 с **III** при т-ре > 80° сразу дала продукт пиролиза — 1,1,2,2-тетрафенилэтан, т. пл. 109—110°; при ведении р-ции в толуоле с использованием кусочков P_2S_5 также проходит пиролиз и образуются H_2S (небольшое кол-во) и дифенилметилмеркаптан, т. пл. 151°. Р-ция P_2S_5 в **IV** при т-ре > 95 также осложняется пиролизом; в результате получен 1,2-динафтил-1,2-дифенилэтан. P_2S_5 и **V** в C_6H_6 дают маслообразный **X** ($R = C_6H_6(CH_3)CH$), пиролиз его при т-ре > 85° дал H_2S, метилмеркаптан, α-метилбензилмеркаптан, **XI** и смолы. P_2S_5 и **VI** в C_6H_6 также дали маслообразный **X** ($R = C_6H_5(C_2H_5)CH$), пиролиз его при т-ре > 85° привел к H_2S, этилмеркаптану (2,4-динитрофенилэтилсульфид, т. пл. 114,5°), α-этилбензилмеркаптану (2,4-динитрофенил-α-этилбензил)-сульфид, т. пл. 88,5°), **XI** и смолам. Р-ция между P_2S_5 и третичными спиртами при т-ре >95° сразу дает продукты пиролиза: трифенилметан (из **VII**), три-*n*-толилметан (из **VIII**) и α-метилстирол (из **IX**) и небольшие кол-ва H_2S. В случае **IX** получено немного эфира фосфониевой к-ты, т. пл. 95—95,5°. Л. Яновская

68821. Перегруппировка ароматических дисульфидов бензидинового типа. Ш а й н, Б и р (The benzidine-type rearrangement of aromatic disulphides. S h i n e H. J., B e a r J. L.), Chemistry and Industry, 1957, № 18, 565—566 (англ.)

Исследовано взаимодействие дифенилдисульфида (**I**) с H_2SO_4 различной конц-ии при т-ре < 100%. Показано, что при 20° в зависимости от конц-ии H_2SO_4 получены частично сульфированные продукты полимеризации **I**, отвечающие ф-лам $(C_{12}H_8S_2)_3 \cdot 2SO_3$ (**II**) и $(C_{12}H_8S_2)_2SO_3$ (**III**). Сходство физ. свойств **II** и **III** со свойствами продуктов окисления 1,4-димеркаптобензола H_2O_2 позволяет предполагать, что **I** может подвергаться перегруппировке бензидинового типа. Это подтверждено также возможностью получения **II** и **III** при окислении полимеров 4,4′-димеркаптодифенила, полученного перегруппировкой **I**. Т. Краснова

68822. Синтез арилметилсульфоксидов и определение эффекта сопряжения метилсульфинильной группы. Б о р д у э л л, Б у т а н (Synthesis of aryl methyl sulfoxides and determination of the conjugative effect of the methylsulfinyl group. B o r d w e l l F. G., B o u t a n P i e r r e J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 3, 717—722 (англ.)

При окислении арилметилсульфидов даже 1 молем H_2O_2 получаются трудно разделимые смеси сульфоксидов и сульфонов; образованию сульфоксидов благоприятствуют низкая т-ра р-ции и электроноакцепторные группы в ядре. При действии HNO_3 р-ция останавливается на стадии образования сульфоксида. Присутствие примесей сульфонов к сульфоксидам и наоборот устанавливали на основании ИК-спектров. Приведены соображения об электрохим. характере CH_3SO-группы, о возможности сопряжения типа $CH_3\ddot{S}{+}(O^-)C_6H_4O^- \rightleftarrows CH_3\ddot{S}(O^-){=}C_6H_4{=}O$. При взаимодействии *м*-$CH_3OC_6H_4MgBr$ (**I**) и $(CH_3S)_2$ (**II**) образуется *м*-метоксифенилметилсульфид (**III; IV** — фенилметилсульфид), деметилированный в *м*-окси-**IV** (**V**). Из **V** получены *м*-ацетокси-**IV** (**VI**), *м*-3,5-динитробензоилокси-**IV** (**VII**) и *м*-метансульфонилокси-**IV** (**VIII**). Действием избытка H_2O_2 **III, VI, VII** и **VIII** превращены в соответствующие сульфоны. Аналогично, из *n*-$CH_3OC_6H_4MgBr$ (**IX**) и **II** синтезирован *n*-метокси-**IV** (**X**), превращенный далее в *n*-окси-**IV** (**XI**). Из **XI** получены *n*-ацетокси-**IV** (**XII**) и *n*-3,5-динитробензоилокси -**IV** (**XIII**). При окислении **X, XII** и **XIII** образуются соответствующие сульфоны. При действии 1 моля H_2O_2 только из **VII, X** и **XIII** удалось получить соответствующие сульфоксиды (**XIV—XVI**). Из **III, VIII** и *n*-нитро-**IV** (**XVII**) лишь при действии HNO_3 образуются соответствующие чистые сульфоксиды (**XVIII—XX**). К р-ру **I** (из 0,5 моля *м*-$BrC_6H_4OCH_3$, 0,6 *г-атома* Mg и 500 *мл* эфира) прибавлен р-р 0,34 моля **II** в 300 *мл* эфира, смесь кипятили 45 мин., выделен **III**, выход 94%, т. кип. 125—127°/16—17 *мм*; сульфон (**XXI**), т. кип. 140—150°/0,2—0,3 *мм*. Р-р 0,38 моля **III** и 30 *мл* 48%-ной HBr в 400 *мл* лед. CH_3COOH, содержащей 0,8 моля HBr (газа), кипятили 6 час., выход **V** 92,5%, т. кип. 154—156°/17—18 *мм*, т. пл. 29—29,5°, $n^{30}D$ 1,6132. Ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ **V** в водн. щелочи превращен в **VI**, выход

83%, т. кип. 146—147°/17—18 *мм*, т. пл. 40—41° (из бзл.-гексана); сульфон (**XXII**), т. пл. 68—69°. Из **V** и 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3COCl$ (**XXIII**) в пиридине получен **VII**, выход 89,5%, т. пл. 140—141° (из бзл.); сульфон (**XXIV**), т. пл. 164,5—165,5° (из CH_3OH). Так же из **V** и CH_3SO_2Cl получен **VIII**, выход 86%, т. пл. 38—39° (из водн. CH_3OH); сульфон, т. пл. 136,5—137,5° (из водн. сп.). При кипячении с 48%-ной HBr из **XXI** образуется *м*-оксифенилметилсульфон (**XXV**), выход 60%, т. пл. 83—84°; бензоат, т. пл. 94—95° (из бзл.-гексана). Из **XXV** также получены **XXII** и **XXIV**. При взаимодействии **IX** и **II**, аналогично **III**, получен **X**, выход 94%, т. пл. 25—26°; сульфон (**XXVI**), т. пл. 121,5—122°. Кипячением с р-ром HBr (газа) в лед. CH_3COOH **X** превращен в **XI**, выход 69%, т. пл. 83—84°. Ацетилированием **XI** получен **XII**, выход 80%, т. пл. 43,5—44°; сульфон (**XXVII**), т. пл. 101—102°. Из **XI** и **XXIII** в пиридине при 0° получен **XIII**, выход 88%, т. пл. 171—172°; сульфон (**XXVIII**), т. пл. 181—182°. Деметилированием **XXVI** превращен в *п*-оксифенилметилсульфон (**XXIX**), выход 60%, т. пл. 95—96°, из которого получены **XXVII** и **XXVIII**. При гидролизе **XXVII** дал **XXIX**. Кроме того **XXIX** получен щел. гидролизом смеси **XXVII** и соответствующего сульфоксида, образующегося при действии 1 моля 30%-ной H_2O_2 в лед. CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$ или ацетоне при 0—20° на **XII**. К взвеси 0,01 моля **VII** в смеси 50 *мл* ацетона и 50 *мл* CH_3COOH прибавлено по каплям 0,011 моля 30%-ной H_2O_2 при 5°; через 4—5 дней (25°) р-ритель удален в вакууме ($<25°$) и выделен **XIV**, выход 88,5%, т. пл. 135—135,5° (из бзл.). Аналогично, из **X** при $<10—15°$ получен **XV**, а из **XIII**—**XVI**, выход 80%, т. пл. 156—157° (из водн. CH_3OH). К р-ру 0,089 моля **VII** в 50 *г* $(CH_3CO)_2O$ при —20° прибавлена по каплям смесь 0,048 моля дымящей HNO_3 и 12,5 *г* $(CH_3CO)_2O$, через 24 часа (0—5°) смесь вылита в воду со льдом, выделен **XIX**, выход 90%, т. пл. 89—90° (из CH_3OH). Аналогично, из **III** получен **XVIII**, выход 54%, т. кип. 122—123°/0,7 *мм*, 111—112°/0,2—0,3 *мм*, $n^{26}D$ 1,5720, а из **XVII**—**XX**, выход 70%, т. пл. 152—153° (из водн. сп.). **XX** также получен окислением **XVII** H_2O_2 в присутствии CF_3COOH. При обработке 10%-ным водн. р-ром NaOH (24—48 час., 20—50°) **XVI** превращен в $HOC_6H_4SOCH_3$ (**XXX**) (пара-изомер), выход 58%, т. пл. 103,5—104° (из толуола-хлф.), а **XIX** и **XIV** — в *м*-**XXX**, т. пл. 61—62° (из эф.-гексана); бензоат, т. пл. 91—92° (из гексана). При действии CH_2N_2 в эфире *м*-**XXX** дал **XVIII** с выходом 80%. А. Берлин

68823. Изучение реакции сульфирования. XLI. Гидролиз и сульфирование бензолдисульфокислот. Спрысков А. А., Старков С. П., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 10, 2862—2866

Изучались условия гидролиза дисульфокислот бензола (**I**) и их сульфирования в трисульфокислоту (**II**). Гидролиз проводился в запаянных трубках рассчитанным кол-вом H_2SO_4 и воды. По окончании р-ции H_2SO_4 определялась весовым способом. Установлено, что *о*-**I** гидролизуется легче, а *п*-**I** труднее, чем *м*-**I**; при этом в 80%-ной H_2SO_4 заметный гидролиз *о*-**I** начинается при т-ре немного ниже 180°, *м*-**I** при 195° и *п*-**I** при 206°. В ряду замещ. сульфобензойных к-т также пара-изомер наиболее, мета-изомер наименее устойчивы к гидролизу. Увеличение продолжительности нагревания с 10 час. до 20 час. не меняет кол-ва H_2SO_4, видимо, из-за достижения равновесия гидролиз ⇄ ресульфирование. **II** были получены сульфированием хлорангидридов **I** и выделены в виде Na-солей с последующим превращением в хлорангидриды **II**. Показано, что *м*-**I** заметно сульфируется 60%-ным олеумом при 200° и быстро при 230°; *о*-**I** и *п*-**I** частично дают в этих условиях неидентифицированные в-ва. Сообщение XL см. РЖХим, 1957, 31075. И. Леви

68824. Изучение реакции сульфирования. XLII. Получение и свойства 1,7-нафталиндисульфокислоты и ее производных. Спрысков А. А., Иванова О. С., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 784—788

Найден способ разделения смеси дихлоридов 1,6-(**I**) и 1,7-нафталиндисульфокислот (**II**) кристаллизацией из органич. р-рителей. **II** получена из 1,7-нафтиламинсульфокислоты (**III**) замещением аминогруппы на сульфогруппу через (динафтил-1)-дисульфиддисульфокислоту-7,7′ (**IV**). Определена растворимость в органич. р-рителях дихлоридов **I**, **II** и 1,5-нафталиндисульфокислоты. Сульфированием 80 *г* 2-нафтилсульфоната Na в 160 *мл* SO_2OHCl (**V**) при 60° в течение 2 час. получают смесь дихлоридов **I** и **II**, выход 70%, кристаллизацией из C_6H_6 и дихлорэтана выделяют ~7% дихлорида **II** (**IIa**), т. пл. 122—122,5°, и ~ 58% дихлорида **I**, т. пл. 127°. Диазотируют 125 *г* Na-соли **III** в 1 *л* воды с 100 *мл* конц. H_2SO_4 и соль диазония вносят в р-р Na_2S_2 (из 130 *г* Na_2S, 17,5 *г* S, 150 *мл* воды и 500 *г* льда). Полученную **IV** осаждают 52 *г* $BaCl_2$, Ba-соль **IV** кипятят с 20 *г* Na_2CO_3 4 часа в 1 *л* воды, окисляют 66 *г* $KMnO_4$ 3 часа и выделяют 59 *г* Na-соли **II**. Нагревание 2 часа полученной Na-соли **II** со 175 *мл* **V** приводит к образованию **IIa**. Т. Краснова

68825. Щелочное разложение N-замещенных гидразидов бензолсульфокислоты. Дорнов, Барч (Über die Alkalispaltung N-substituierter Benzolsulfon-hydrazide. Dornow Alfred, Bartsch Werner), Liebigs Ann. Chem., 1957, **602**, 1—3, 23—36 (нем.)

Вещества общей ф-лы $RR'C{=}NN(CHRR')SO_2C_6H_5$ (**I**) получаются из гидразонов бензолсульфокислоты $RR'C{=}NNHSO_2C_6H_5$ (**II**) действием 0,5 *экв* CH_3ONa. При этом часть **II**, отщепляя бензолсульфиновую к-ту (**III**), переходит в замещ. диазометан $RR'CN_2$, который алкилирует оставшийся **II** с образованием **I** (ср. РЖХим, 1955, 51897). **II** → $C_6H_5SO_2^- + N^- = N^+ = CRR'$; **II** + $N^-{=}N^+{=}CRR'$ → **I**. Этот механизм р-ции подтверждается способностью **II** давать с CH_2N_2 N-метилпроизводные. При применении бензолсульфогидразонов α,β-непредельных карбонильных соединений промежуточные диазосоединения циклизуются в производные пиразола (**IV**). Так бензолсульфогидразон коричного альдегида (**V**) может быть превращен в 3(5)-фенил-**IV** с выходом 80%. Замещ. **II**, не содержащие H при азоте, под действием *изо*-C_3H_7ONa отщепляют протон от соседней >CH-группы с образованием Na-соли **III** или (с разрывом N—N-связи) Na-производного сульфамида. Так, напр., $C_6H_5C(CH_3){=}NN(CH(CH_3)C_6H_5)SO_2C_6H_5$ (**VI**) дает азин $C_6H_5C(CH_3){=}NN{=}C(CH_3)C_6H_5$ и Na-соль **III**, а $C_6H_5CH{=}NN(CH_2C_6H_5)SO_2C_6H_5$ (**VII**) переходит главным образом в бензиламид бензолсульфокислоты (**VIII**) и бензонитрил. N-фенилбензолсульфогидразон ацетофенона (**IX**) кроме Na-соли **III** образует в-во $C_6H_5N{=}NC(C_6H_5)CH_2CH_2C(C_6H_5){=}NNC_6H_5$ (**X**), идентичное с „бензолазостиролом" Гесса (Liebigs Ann. Chem., 1886, **232**, 234). Вероятно, р-ция идет через промежуточный $CH_2{=}C(C_6H_5)N{=}NC_6H_5$. N-метил-N′-фенил-N′-бензилбензолсульфогидразид (**XI**) дает Na-соль **III** и N-фенил-N-бензоилгидразон формальдегида (**XII**), что указывает на атаку *изо*-C_3H_7ONa CH_3-, а не CH_2-группы. Эквивалентные кол-ва $C_6H_5SO_2NHNH_2$ и карбонильного соединения в CH_3OH коротко нагревают, упаривают и получают **II** (перечисляются RR′, т. пл. в °С (разл.)): C_6H_5, C_6H_5 (**IIa**), 189—191; H, *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$ (**IIб**), 149—151; H, *о*-ClC_6H_4 (**IIв**), 153—154; H, *п*-ClC_6H_4 (**IIг**), 158—160; CH_3, *п*-$CH_3OC_6H_4$ (**IIд**), 162—163; H, $(CH_3)_3C$ (**IIe**), 100—103° (без разл.); C_6H_5, $C_6H_5CH{=}CH$ (**IIж**) (~20°, 3 дня), 141—143; $C_6H_5CH{=}CH$, $C_6H_5CH{=}CH$ (**IIз**), (~ 20°, 4 дня), 152—153 (из бзл.). Из **II** в CH_3CN, ди-

метилформамиде или смеси CH_3CN-C_6H_6 и эфирного р-ра CH_2N_2 (~20°, несколько часов) получают N-метил-II (перечисляются R,R′, т. пл. в °C (из CH_3OH)); H, C_6H_5, 93—94; C_6H_5, C_6H_5, 124—126; H, $C_6H_5CH{=}CH$, 125—127; H, *о*-$O_2NC_6H_4$, 120—122; CH_3, *n*-$CH_3OC_6H_4$, 103—106. 0,05 моля **II** (R = H, R′ = C_6H_5) (**IIи**) и 0,027 моля сухого CH_3ONa кипятят 3 часа в 25 *мл* CH_3CN, отфильтровывают 4,4 *г* Na-соли **III** и из фильтрата отгоняют CH_3CN, выход **I** 63%, т. пл. 109—110° (из CH_3OH) (получен также из бензилиденбензилгидразина и $C_6H_5SO_2Cl$ в присутствии CH_3ONa или пиридина). Аналогично получают следующие **I** (перечисляются **II**, соответствующий **I**, время нагревания в час., выход в %, т. пл. в °C): **IIг, Iг,** 1,5, 54, 158—160 (из CH_3OH); **IIв, Iв,** 0,5, 58, 153—154 (из CH_3OH); **IIб, Iб,** 6, —, 154—155 (из бзл. и CH_3OH); **II** (R = H, R′ = *n*-$CH_3OC_6H_4$) (**IIк**), **Iк** (из 5,8 *г* **IIк** и небольшого избытка р-ра CH_3ONa, отгоняют CH_3OH в вакууме и прибавляют 5,8 *г* **IIк** в 30 *мл* CH_3CN), 6, 61, 113—115 (из бзл.-петр. эф.); **II** (R = H, R′ = *n*-$O_2NC_6H_4$) (**IIл**), **Iл,** 20°, 4 дня, 33, 235—236 (из $HCON(CH_3)_2$); **II** (R = H, R′ = *о*-$O_2NC_6H_4$) (**IIм**), **Iм,** 20°, 70 час, 53, 178—179 (из бзл.-CH_3OH, 2 : 1); **IIа, Iа,** 13, выход 0,6 *г* из 8,4 *г* **IIа,** 162—163 (получен также из **IIа** и дифенилдиазометана в CH_3CN при осторожном добавлении CH_3ONa, нагревание 7—8 час). Из смеси 5 *г* **II** (R = CH_3, R′ = C_6H_5) (**IIн**) в 20 *мл* C_6H_5CN и 3,5 *мл* 2,8 н. CH_3ONa в CH_3OH отгоняют CH_3OH, нагревают (120°, 165 мин.) и выделяют **Iн,** выход 58%, т. пл. 125—128° (из CH_3OH). Аналогично (120°, 3,5 часа) из **IIд** получают **Iд,** выход 58%, т. пл. 110—112° (из CH_3OH, содержащего CH_3ONa). 2,7 *г* **IIд** и 2,6 *г* Na-производного **IIи** в 15 *мл* CH_3CN кипятят 4,5 часа и выделяют 1,5 *г* N-бензил-**IIд,** т. пл. 156—158° (из бзл.-петр. эф.), полученного также из **IIд** и фенилдиазометана. 16,6 *г* **V** и 1,89 *г* CH_3ONa в 25 *мл* CH_3CN кипятят 45 мин., из фильтрата отгоняют CH_3CN, остаток в C_6H_6 экстрагируют ~ 15%-ной HCl и действием KOH при 0° выделяют 2,1 *г* 3(5)-фенил-**IV.** Из C_6H_6-р-ра выделяют $C_6H_5CH{=}CHCH{=}NN(SO_2C_6H_5)CH_2CH{=}{=}CHC_6H_5$, выход 28%, т. пл. 133—135°. 14,3 *г* **V** и 3,46 *г* CH_3ONa в 30 *мл* CH_3CN (1 час) дают 3(5)-фенил-**IV,** выход 83%, т. пл. 78—80°. Из 7,2 *г* **IIж** и 1,13 *г* CH_3ONa в 25 *мл* CH_3CN (кипячение 45 мин.) получают 3,5-дифенил-**IV,** выход 82%. 9,5 *г* **IIз** и 1,35 *г* CH_3ONa в CH_3CN (20 мин.) дают 3(5)-фенил-5-(3)-стирил-**IV,** выход 86%, т. пл. 157—159°; пикрат, т. пл. 182—184°. 7 *г* **VI** и *изо*-C_3H_7ONa (из 0,5 *г* Na) в 15 *мл* *изо*-C_3H_7OH кипятят 2 часа, отгоняют в вакууме и водой выделяют ацетофеноназин, выход 95%, т. пл. 118—121°. 14,8 *г* **VII** и 1,32 *г* Na в 100 *мл* *изо*-C_3H_7OH (30 мин.) дают 2,8 *г* **VIII,** 3,1 *г* бензальазина, C_6H_5CN и 1,9 *г* **III.** Из 76 *г* фенилгидразона бензальдегида, 250 *мл* C_6H_6, 72 *г* $C_6H_5SO_2Cl$ и 35 *мл* пиридина (~20°, 12 час.) выделяют N-фенил-**IIи,** выход 63%, т. пл. 113—115° (из CH_3OH); при его разложении *изо*-C_3H_7ONa выделяют анилид бензолсульфокислоты, **III** и изопропиловый эфир бензойной к-ты. Из 37 *г* фенилгидразона ацетофенона, аналогично N-фенил-**IIи,** получают 12 *г* **IX,** т. пл. 150—151° (из CH_3OH), который с *изо*-C_3H_7ONa дает 4,2 *г* **III** и **X,** выход 28%, т. пл. 136—137° (из CH_3OH). Из 25 *г* N-фенил-N-бензилгидразина, 11,5 *г* $C_6H_5SO_2Cl$ в 200 *мл* эфира (~20°, 5 дней) получают 9 *г* N′-фенил-N′-бензилгидразида бензолсульфокислоты (**XIII**), т. пл. 117—119° (из CH_3OH), с CH_2N_2 в эфире (~ 20°, 2 дня) дает 3 *г* **XI** (из 3,2 *г* **XIII**), т. пл. 100—101°. Из 2 *г* **XI** при расщеплении *изо*-C_3H_7ONa (1,5 часа) выделяют 0,7 *г* **XII** и **III**, выход 75%. Б. Дубинин

68826. **Роль стерического эффекта при образовании 3-метил-2-этилинданонов.** **Гранже, Корбье, Вина, Но** (Rôle de l'effet stérique dans la formation des méthyl-3 éthyl-2 indanones. Granger Robert, Corbier Monique, m-lle, Vinas Jacques, Nau Pierre), C. r. Acad. sci., 1957, **224,** № 8, 1048—1050 (франц.)

При синтезе 3-метил-2-этилинданона (**I**) тремя различными методами получен только один изомер. Авторы приписывают ему *транс*-конфигурацию, считая, что в этом случае пространственные затруднения будут меньшими, чем при образовании *цис*-изомера. При конденсации $CH_3CH{=}C(C_2H_5)COCl$ с C_6H_6 в присутствии 2,5 моля $AlCl_2$ при 80° получен **I,** т. кип. 139—140°/18 *мм*; динитрофенилгидразон, т. пл. 145°. В образующейся при этой р-ции в качестве промежуточного продукта $C_6H_5COC(C_2H_5){=}CHCH_3$ группы CH_3 и C_2H_5 находится, вероятно, в *цис*-положении. 2-этил-3-фенилмасляная к-та (**II**) синтезирована по описанному методу (Blicke F. F., Zienty M. F., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 2779); амид, т. пл. 135°. Действием полифосфорной к-ты на **II** получен **I**; хлорангидрид **II** также превращен в **I** при действии $AlCl_3$. Вероятно, **II** и ее хлорангидрид имеют ту же конфигурацию, что и полученный **I.** При действии NH_2Na на 3-метилинданон (**III**) и последующей обработке C_2H_5Br выделен с небольшим выходом **I.** Такие же результаты получены при р-ции **III** с $(CH_3)_3CK$ и последующем действии C_2H_5J. П. Аронович

68827. **Ацилирование и родственные реакции, катализируемые сильными кислотами. XVI. Реакция некоторых ω-фенилалканоилперхлоратов.** **Бертон, Манди** (Acylation and allied reactions catalysed by strong acids. Part XVI. The reactions of some ω-phenylalkanoyl perchlorates. Burton H., Munday D. A.), J. Chem. Soc., 1957, April. 1718—1726 (англ.)

ω-Фенилалканоилперхлораты, $C_6H_5(CH_2)_n CO^+ClO_4^-$ (**Iа—г**; **а** $n = 4$, **б** $n = 3$, **в** $n = 2$, **г** $n = 1$) обладают способностью к внутри- и межмолекулярному ацилированию и, в некоторых случаях, к образованию β-дикетонов. Так из **Iа—в** в CH_3NO_2 (**II**) образуются соответствующие фенилалкановые к-ты, $C_6H_5(CH_2)_n$-COOH (**IIIа—в**), и в 1-м случае — 2,3-бензосуберон (**IV**), во 2-м — тетралон-1 (**V**) и в 3-м — инданон-1 (**VI**) и 2-(β-фенилпропионил)-инданон-1 (**VII**); в толуоле (**VIII**) из **Iа** получены **IIIа** и *n*-δ-фенилвалерилтолуол (**IX**), из **Iв** получены **IIIв** и *n*-β-фенилпропионилтолуол (**X**) и из **Iг** — фенилуксусная к-та (**IIIг**) и *n*-фенилацетилтолуол (**XI**); в смеси **II** и **VIII** из **Iв** образуются **IIIв, VII** и **X**; в смеси **II** и анизола (**XII**) **Iа—г** дают соответственно *n*-δ-фенилвалерил-(**XIIIа**), *n*-γ-фенилбутирил (**XIIIб**), *n*-β-фенилпропионил-(**XIIIв**) и *n*-фенилацетил-(**XIIIг**)-анизолы, а **Iб** и **Iг**, кроме того, —**IIIб** и **V**, и **IIIг**. **VII** получен также ацилированием **VI** действием **Iв** в **II.** Аналогично **V, VI,** циклопентанон (**XIV**) и циклогексанон (**XV**) превращены с выходами 88, 52, 30 и 13% соответственно в 2-ацетильные производные (**Vа, VIа, XIVа** и **XVа**), полученные с выходами 14, 9, 7 и 3% при ацетилировании тех же в-в смесью $(CH_3CO)_2O$ и $HClO_4$ в **II.** Низкий процент ацилирования **XV** объясняется его склонностью к полимеризации; так, при взаимодействии (30 мин., 18°) 0,2 моля **XV** с 0,05 моля 70%-ной $HClO_4$ получен 2-циклогексилиденциклогексанон, выход 5,1 *г*, т. кип. 144—146°/18 *мм*; семикарбазон (СК), т. пл. 178°. В алкил(арил)цианидах ацилирующая способность **Iа—в** значительно снижается, при этом в некоторых случаях образуются амиды **IIIа—в.** Так, **Iа** в CH_3CN дает **IIIа** и незначительное кол-во амида **IIIа; Iб** дает **IIIб** и **V; Iв** дает **IIIв** и N-ацетиламид **IIIб** (**XVI**); в C_6H_5CN **Iв** дает **IIIв** и N-бензоиламид **IIIв; Iг** — N-бензоиламид **IIIг**; в $C_6H_5CH_2CN$ **Iб** образует **IIIб, V** и фенилацетамид (**XVII**); **Iв** — дифенилацетамид (**XVIII**) и **XVI**; **Iг** дает

IIIг и немного XVII и XVIII. В смеси CH_3CN и XII из Iв получен с хорошим выходом XIIIв, в смеси C_6H_5CN и XII образуется IIIв и с несколько меньшим выходом XIIIв. AgCl, по-видимому, образует растворимые комплексы с Ia—в и CH_3CN, C_6H_5CN или $C_6H_5CH_2CN$, так как при встряхивании (3,5 часа, 20°) р-ра Iг в II с равным объемом взвеси AgCl в CH_3CN 19% AgCl переходит в р-р, такое же уменьшение веса AgCl отмечено во всех аналогичных р-циях. Строение IX подтверждено ацилированием VIII в петр. эфире (4 часа, 20°) хлорангидридом (ХА) IIIa в присутствии $AlCl_3$, строение XVI — р-цией ацетамида с ХА IIIв в пиридине. К р-ру 0,05 моля $AgClO_4$ в 70 *мл* II добавляют (25 мин., 0°) 0,05 моля ХА IIIa в 30 *мл* II, оставляют на 3 часа при 2°, отделяют AgCl, р-р выливают на лед, из органич. слоя извлекают р-ром $NaHCO_3$ IIIa, выход 1,6 *г*; остаток встряхивают с р-ром NaOH и выделяют 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) IV, выход 1,9 *г*, т. пл. 204° (из этилацетата (XIX)). К 0,05 моля $AgClO_4$ в 70 *мл* II приливают (20 мин., 24°) 0,05 моля ХА IIIб в 20 *мл* II, через 30 мин. смесь выливают на лед, выделяют IIIб, выход 0,5 *г*; остаток перегоняют при 1 *мм* и получают V, выход 5,3 *г*; ДНФГ, т. пл. 256°. Смешивают при 0—2° 0,05 моля $AgClO_4$ в 70 *мл* II и 0,05 моля ХА IIIв в 30 *мл* II, через 50 мин. выделяют IIIв, отгоняют р-ритель, продукт обрабатывают насыщ. р-ром $(CH_3COO)_2Cu$ в спирте и из полученной соли выделяют VII, выход 3 *г*, т. пл. 71°; диоксим, т. пл. 187° (разл.; из сп.); остаток перегоняют с паром и получают VI, т. пл. 39°. К 0,025 моля $AgClO_4$ в 40 *мл* VIII приливают (15 мин., 2°) 0,025 моля ХА IIIa в 20 *мл* VIII и через 2 часа выделяют IIIa, выход 3,2 *г*, и IX, выход 2 *г*, т. кип. 228—230°/2 *мм*; ДНФГ, т. пл. 156° (из XIX). Аналогично из 0,05 моля Iв и Iг получают X, выход 4,3 *г*, т. пл. 69° (из сп.), и XI, выход 6,2 *г*, т. пл. 108° (из сп.). 0,025 моля ХА IIIa в 20 *мл* II приливают (10 мин., 2°) к 0,025 моля $AgClO_4$ в 3 *г* XII и 40 *мл* II и через 30 мин. отделяют XIIIa, выход 6,7 *г*, т. пл. 39° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 140° (из XIX); оксим, т. пл. 85° (из сп.-петр. эф.). Аналогично из 0,05 моля ХА IIIб получают (1 час, 23°) XIIIб, выход 9,4 *г*, т. пл. 59° (из сп.), и V, выход 0,4 *г*; из 0,05 моля ХА IIIв (45 мин., 25°) — XIIIв, выход 10,7 *г*, т. пл. 25—26°, и из 0,05 моля ХА IIIг (1 час, 2°) — XIIIг, выход 10,6 *г*, т. пл. 77° (из сп.-петр. эф.). К 0,05 моля VI и 0,05 моля $AgClO_4$ в 70 *мл* II приливают (25 мин., 18°) 0,05 моля CH_3COCl в 30 *мл* II, и через 1 час выделяют VIa, выход 7,7 *г*, т. пл. 77°; диоксим, т. пл. 175° (из XIX). Аналогично получают Va; СК, т. пл. 179°, превращаемый при р-ции с NH_2OH в оксазол, т. пл. 59°; XIVa; дисемикарбазон, т. пл. 215° (из сп.), и XVa, т. кип. 102—111°/2 *мм*; СК, т. пл. 161°. Сообщение XV см. РЖХим, 1957, 34267.

Д. Витковский

68828. **Ацилирование и родственные реакции, катализируемые сильными кислотами. XVII. Хлорная кислота как катализатор при образовании фталидов из *о*-ароилбензойных кислот. Бертон, Манди** (Acylation and allied reactions catalysed by strong acids. Part XVII. Perchloric acid as a catalyts for the formation of phthalides from *o*-aroylbenzoic acids. Burton H., Munday D. A.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1727—1733 (англ.)

В р-циях образования фталидов из *о*-бензоилбензойной к-ты (I) и ароматич. соединений в присутствии $AgClO_4$ (см. Cauguil и др., Bull. Soc. chim. France, 1951, 18, 173; 1952, 19, 248; РЖХим, 1957, 22941) катализатором является, по-видимому, $HClO_4$, обычно присутствующая в $AgClO_4$. Действительно, при 4-часовом кипячении 1 моля I с *м*-ксилолом (II) и 0,004 моля $HClO_4$ в CH_3COOH получен с 64%-ным выходом 3-фенил-3-(2,4-диметилфенил)-фталид (III); в аналогичном опыте с эквимолярными кол-вами I и очищ. $AgClO_4$ III получен лишь с выходом 6,8%, а при предварительном кипячении $AgClO_4$ с CH_3COOAg выход III снизился до 0,7%. При 20° выход III также значительно снижается. При кипячении I с толуолом и 0,1 моля $HClO_4$ образуется с 24%-ным выходом 3-фенил-3-*п*-толилфталид, C_6H_6 не реагирует в сходных условиях, а с анизолом (IV) (6 час., 120—125°) получается с колич. выходом 3-фенил-3-*п*-метоксифенилфталид (V) даже при применении 72%-ной $HClO_4$; в кипящем CH_3NO_2 выход V составил 58% через 4 часа, а при 20° и равномолекулярных кол-вах I и $HClO_4$ через 2 часа получено 60% V. При 6-часовом кипячении I с 0,05 моля безводн. CH_3COOH образуется антрахинон, выход 0,22 *г*. Ацилирование II, мезитилена (VI) или IV хлорангидридом (VII) фталевой к-ты (VIII) катализируется как $AgClO_4$, так и 72%-ной $HClO_4$, причем образуются соответственно *о*-(2,4-диметилбензоил)-(IX), 2-(2,4,6-триметилбензоил)-(X)-бензойные к-ты и (вместо ожидаемой *о*-4-метоксибензоилбензойной к-ты) ди-O-метилфенолфталеин (XI); в CH_3NO_2 из VII в присутствии $AgClO_4$ при —15° получаются VIII и ее ангидрид; хлорангидрид терефталевой к-ты с 0,05 моля $AgClO_4$ и IV в CH_3NO_2 при 20° дает 1,4-ди-*п*-метоксибензоилбензол, т. пл. 236—238°. При аналогичных р-циях хлорангидрида (XII) янтарной к-ты (XIII) с 1 молем $AgClO_4$ и II получена с 47%-ным выходом β-(2,4-диметилбензоил)-пропионовая к-та, т. пл. 110—112°, выход которой снижается при применении 2 молей $AgClO_4$, при взаимодействии XII с 1 молем $AgClO_4$ и IV в CH_3NO_2 образуется некристаллизующееся в-во, т. кип. 210—280°/1 *мм*. Хлорангидрид *о*-бензоилбензойной к-ты (0,025 моля) в аналогичных условиях дает 3-*п*-метокси-3-фенилфталид, выход 2,8 *г*, т. пл. 86° (из толуола). Из ангидрида XIII (XIIIa) и IV в CH_3NO_2 в присутствии 72%-ной $HClO_4$ получается γ,γ-ди-(*п*-метоксифенил)-γ-бутиролактон (XIV); при повторении опыта в кипящем CH_3NO_2 и с безводн. $HClO_4$ получена XIII. К 0,025 моля VII в 25 *мл* II приливают (15 мин., 5°) 0,025 моля $AgClO_4$ в 60 *мл* II, через 30 мин. смесь выливают на лед и извлекают IX, выход 1,4 *г*, т. пл. 141°, при применении 2 молей $AgClO_4$ выход IX снижается до 0,46 *г*. Аналогично из 0,05 моля VII, 0,05 моля $AgClO_4$, 0,11 моля VI и 90 *мл* CH_3NO_2 (1,5 часа, 5°) получают X, выход 3,1 *г*, т. пл. 212° (из бзл.-петр. эф.); из 0,05 моля VII, 0,05 моля $AgClO_4$, 60 *мл* IV (30 мин., 0—5°) — XI, выход 5,0 *г*, т. пл. 98—99°; из 8 *г* XIIIa, 10 *мл* IV и 2,1 *мл* 72%-ной $HClO_4$ в 50 *мл* CH_3NO_2 (4 дня, 20°) — XIV, выход 0,3 *г*, т. пл. 106° (из сп.). Предполагается ионный механизм р-ций.

Д. Витковский

68829. **Опыты с хинонимидами. III. Новый синтез 1,4-дифенилнафталина. Ахмед Мустафа, Мохамед Камель** (Experiments with quinone imides. III. A novel synthesis of 1,4-diphenylnaphthalene. Ahmed Mustafa, Mohamed Kamel), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 157—158 (англ.)

1,4-дифенилнафталин (I) синтезирован взаимодействием C_6H_5MgBr с 1,4-нафтохинондибензимидом (II) с последующим восстановлением Zn в CH_3COOH + + HCl в присутствии $PtCl_2$, полученного после гидролиза 1,4-дибензамидо-1,4-дифенил-1,4-дигидронафталина (III). По мнению авторов, I образуется через промежуточный 1,4-дифенил-1,4-диокси-1,4-дигидронафталин. *о*-Бензохинондибензимид при р-ции с C_6H_5MgBr дает 1,2-дибензамидо-1,2-дифенил-1,2-дигидробензол (IV), тогда как 4-метил-*о*-бензохинондибензимид (V) с колич. выходом дает 4-метил-1,2-дибензамидобензол (VI). 5,8 *г* 1,4-дибензамидонафталина и 7 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ в 400 *мл* $CHCl_3$ кипятят при перемешивании 1 час, фильтрат упаривают в вакууме до 15 *мл*, добавляют 170 *мл* петр. эфира и отфильтровывают II,

выход ~ 30%, т. пл. 216—217° (из этилацетата). 2,8 *г* VI и 3,7 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ в 100 *мл* C_6H_6 кипятят 10 час., фильтрат концентрируют до 10 *мл*, добавляют петр. эфир, охлаждают смесью CO_2 и CH_3OH, декантируют, медленно упаривают, выход V 0,3 *г*, т. пл. 191° (из этилацетата). К р-ру C_6H_5MgBr, полученному из 0,9 *г* Mg и 9 *г* C_6H_5Br в 50 *мл* абс. эфира, добавляют р-р 1,5 *г* II в 50 *мл* абс. C_6H_6, удаляют эфир, кипятят 3 часа, через ~12 час. выливают в 100 *мл* насыщ. NH_4Cl, извлекают эфиром, р-ритель отгоняют, полученное масло промывают петр. эфиром, растворяют в 10 *мл* спирта, добавляют 30 *мл* эфира и медленно упаривают, выход III 0,7 *г*, т. пл. 235° (из сп.). Аналогично получают IV, выход 60%, т. пл. 248° (из диоксана + петр. эф.). К смеси 1 *г* III, 30 *мл* лед. CH_3COOH, 5 *г* Zn-пыли и 2 капель 0,5%-ного $PtCl_2$ добавляют 15 *мл* конц. HCl, нагревают, сливают в 50 *мл* воды, охлаждают льдом, эфиром извлекают I, выход 80%, т. пл. 136° (из сп.). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 43140. М. Карпейский

68830. Органические катализаторы. XLV. Каталитическое действие *о*-хинонов. V. Кассебаум, Лангенбек (Organische Katalysatoren, XLV. Katalytische Wirkungen von *o*-Chinonen, V. Cassebaum Heinz, Langenbeck Wolfgang), Chem. Ber., 1957, **90**, № 3, 339—346 (нем.)

Измерением скорости поглощения O_2 при окислении аланина показано, что только *о*-нафтохиноны: 4-α-нафтил-(I), 4-(2-оксинафтил-1)-, 4-(2-метоксинафтил-1)-, 4-(4-оксинафтил-1)-(II) и 4-фенил-(III)-нафтохиноны-1,2, катализируют эту р-цию; соединения *п*-хиноидного строения: 3,3′-диметоксидинафтил-1,1-(IV) и 3,3′-диметилдинафтил-1,1-(V)-хиноны-4,4′, 2,11-диоксипериленхинон-3,10, а также 4,4′-диоксидинафтил-1,1 (VI) не обладают этой способностью, что дает возможность полагать, что β-динафтилдихингидрон (VII) также катализирующий окисление аланина, существует в данных условиях в *о*-хиноидной форме. I и III синтезированы восстановлением 4-(α-нафтил)-(VIII) и 4-фенил-(IX) -2-нитронафтолов-1 Zn-пылью и окислением образующихся аминов CrO_3; II — конденсацией β-нафтохинона (X) и α-нафтола (XI) в присутствии H_2SO_4 и последующим окислением $FeCl_3$; IV — метилированием 1,2-диоксинафталина $(CH_3)_2SO_4$ и окислением продукта PbO_2 в кипящем C_6H_6; V — окислением 2-метилнафтола-1 5%-ным р-ром CrO_3 в CH_3COOH при 40—50°. IV восстановлен SO_2 в 3,3′-диметокси-4,4′-диоксидинафтил-1,1, т. пл. 269—270°, полученный также окислением 2-метоксинафтила-1 PbO_2 в бензольном р-ре и метилированный $(CH_3)_2SO_4$ в 3,4,3′,4′-тетраметоксидинафтил-1,1′, т. пл. 146°. Динафтил-1,1′, т. пл. 160° (из CH_3COOH), синтезирован дегидрированием 3,4-дигидродинафтил-1,1′, т. пл. 140—141° (из бзн.), полученного по Гриньяру из α-$C_{10}H_7MgBr$ и α-тетралона; аналогично из α-$C_{10}H_7$-MgBr и циклогексанона синтезирован 1-фенилнафталин. 5 *г* 4-нитродинафтила-1,1′ или 4-нитро-1-фенилнафталина в 50 *мл* диоксана восстанавливают над скелетным Ni, отгоняют диоксан, приливают 12 *мл* C_6H_6 и 9 *мл* $(CH_3CO)_2O$, кипятят и выделяют 4-ацетаминодинафтил-1,1′ (XII), выход ~ 100%, т. пл. 256—257° (из водн. диоксана), или 4-ацетамино-1-фенилнафталин, т. пл. 162—163° (из гексана). 51 *г* XII в 510 *мл* CH_3COOH нитруют при 65° смесью 19,7 *г* HNO_3 (*d* 1,4) и 20 *мл* CH_3COOH, нагревают 10 мин. при 85°, выливают при 20° в 5 *л* воды, осадок растворяют в 0,7 *л* спирта, кипятят 16 час. с 1 *кг* 20%-ного р-ра KOH, выливают в 4 *л* воды, продукт смешивают с 0,5 *л* CH_3OH, подкисляют HCl, разбавляют 2 *л* воды, нагревают при 40°, фильтруют, растворяют в 0,3 *л* диметилформамида, кипятят с 0,2 *л* CH_3COOH, выливают в воду и получают VIII, выход 45—46 *г*, т. пл. 164° (разл.; из CH_3COOH). 10 *г* VIII, 0,5 *л* CH_3COOH и 50 *г* Zn-пыли кипятят 10—20 мин., к р-ру добавляют 1 *г* $SnCl_2$ в 0,2 *л* конц. HCl и 250 *мл* воды, отделяют осадок, фильтрат концентрируют, продукт растворяют в 0,1 *л* CH_3COOH, приливают при 30° 5%-ный р-р CrO_3 в CH_3COOH, нагревают при 50°, разбавляют водой, осадок растворяют в 0,5 *л* C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают I, выход 1—1,5 *г*, т. пл. 192° (из водн. ацетона); хиноксалиновое производное (XII), т. пл. 195° (из CH_3COOH). 18 *г* 3-нитро-4-ацетамино-1-фенилнафталина и 80 *г* KOH в 240 *мл* воды и 0,3 *л* спирта кипятят 3 часа, смешивают с 250 *мл* конц. HCl в 2 *л* воды и отделяют IX, выход 11,5 *г*, т. пл. 135—136° (из водн. CH_3COOH). К кипящей смеси 2 *г* IX в 0,8 *л* ацетона и 40 *г* Zn-пыли постепенно приливают 80 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 2), к р-ру приливают 0,2 *л* воды и 16 *мл* 5%-ного р-ра CrO_3 в CH_3COOH, быстро фильтруют, фильтрат разбавляют 4 *л* воды и получают III, выход 1 *г*, т. пл. 120—121° (из ацетона); XII, т. пл. 150,5° (из CH_3OH); или к 170 *мг* 4-фенилнафтола-1 в 60 *мл* ацетона постепенно приливают р-р 0,6 *г* нитрозодисульфоната-K в 60 *мл* воды и 10 *мл* 1,66-молярного р-ра KH_2PO_4, оставляют на 12 час. и отделяют III, выход 0,125 *г*. Р-р 1,6 *г* X и 1,5 *г* XI в 16 *мл* CH_3COOH нагревают (5 мин., 85°) с 0,7 *мл* 50%-ной H_2SO_4, приливают 15 *мл* CH_3COOH, встряхивают 3 мин. при 45° с р-ром 3,5 *г* $FeCl_3$ в 10 *мл* воды, добавляют 0,1 *л* воды и получают II, выход 0,4 *г*, т. пл. 246° (из ацетона-CH_2BrCH_2Br). 50 *г* XI окисляют 75—80 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, продукт ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине и образующийся 4,4′-диацетоксидинафтил-1,1′, т. пл. 222° (из CH_3COOH), гидролизуют метанольным р-ром HCl в VI, выход 10—12,5 *г*, т. пл. 295—296° (из CH_2BrCH_2Br-сп.). 1,5 *г* X, 15 *мл* CH_3COOH и 0,75 *мл* 50%-ной H_2SO_4 нагревают 15 мин. при 100° и отделяют VII, выход 1 *г*, т. пл. 256—258°. Д. Витковский

68831. Новый синтез 3-окси-1,2-бензфлуорена. Кемпбелл, Циганек (A new synthesis of 3-hydroxy-1 : 2-benzofluorene. Campbell Neil, Ciganek Engelbert), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3834—3836 (англ.)

Синтезированы 2-фенилинданон (I) и 3-окси-1,2-бензфлуорен (II). I получен из хлористого бензила (III) и Na-производного бензилцианида (IV) с последующим гидролизом образующегося α,β-дифенилпропионитрила (V) до α,β-дифенилпропионовой к-ты (VI) и последующей циклизацией V. I конденсируют с этилбромацетатом (VII) по Реформатскому, полученный 2-фенилинденилацетат (VIII) гидролизуют, к-ту (IX) превращают в хлорангидрид (X), который циклизуют в II. Для сравнения с IX синтезирована 2-метил-2-фенилинданилиденуксусная к-та (XI). 170 *г* IV добавляют в атмосфере N_2 к 33 *г* Na в 600 *мл* эфира, кипятят до растворения Na, добавляют при ~ 20° 85 *г* III, через ~16 час. отгоняют эфир, добавляют 600 *мл* C_6H_6, кипятят 2 часа и добавляют разб. HCl. Из бензольного р-ра после промывания р-ром Na_2CO_3, водой и NaCl выделяют V, выход 63%, т. кип. 138—145°/0,4—0,5 *мм*. 88 *г* V, 35 *г* NaOH, 80 *мл* воды и 250 *мл* $HOCH_2CH_2$-CH_2OH кипятят 10 час., выливают в воду, экстрагируют C_6H_6 V, подкисляют и отделяют VI, выход 88%, т. пл. 95° (из петр. эф.). 50 *г* VI обрабатывают PCl_5, бензольный р-р X добавляют к 38 *г* $AlCl_3$ в C_6H_6, через 3 часа добавляют эфир, разлагают комплекс и выделяют I, выход 67%, т. кип. 145—155°/0,4—0,5 *мм*, т. пл. 78° (из петр. эф.). 23 *г* I, 50 *мл* C_6H_6, 25 *г* VII и следы J_2 добавляют к 20 *г* амальгамированного Zn в 150 *мл* C_6H_6 и 150 *мл* эфира, нагревают до начала кипения, по окончании р-ции нагревают 4 часа, добавляя время от времени VII (2 × 10 *г*) и Zn (5 × 4 *г*), затем приливают немного спирта и CH_3COOH, выливают в разб. (1 : 1) CH_3COOH. Остаток

после отгонки р-рителя дегидратируют J_2 (200°/10 *мм*, 30 мин.) и выделяют **VIII**, т. кип. 168—178°/0,6 *мм*, гидролизуемый (7 *г* KOH, 50 *мл* спирта, 50 *мл* воды, 2 часа) до **IX**, выход 21,2 *г*, т. пл. 144° (из бзл.-петр. эф.); уреид с карбо-*бис*-*n*-диметиламинофенилимидом, т. пл. 245°. **X** из 1 *г* **IX** и PCl_5 растворяют в 50 *мл* C_6H_6, медленно добавляют при 0° 0,7 *г* $AlCl_3$ в 500 *мл* C_6H_6, постепенно нагревают до 20°, комплекс разлагают при 0° эфир-HCl (к-та), 1 : 1, выход **II** 42%, т. пл. 215—223° (разл.); ацетат, т. пл. 159—160°; метиловый эфир, т. пл. 142—143°. К 0,37 *г* Na в жидком NH_3 добавляют кристалл соли Fe, через 1 час для удаления NH_3 добавляют 50 *мл* C_6H_6, затем еще 150 *мл* C_6H_6 и пропускают N_2; к суспензии добавляют 3 *г* **I** в 20 *мл* C_6H_6, кипятят 3 часа, охлаждают до 40° и приливают 10 *г* CH_3J в 20 *мл* C_6H_6, кипятят 3 часа, обрабатывают разб. HCl, органич. слой промывают р-ром $NaHSO_3$ и Na_2CO_3 и выделяют 2-метил-2-фенилинданон (**XII**), выход 44%, т. пл. 110—111° (из петр. эф.). 1 *г* **XII** в р-ре C_6H_6-эфир обрабатывают **VII** как описано для **I**, дегидратируют J_2 и выделяют эфир **XI**, гидролиз которого аналогично **VIII** приводит к **XI**, выход 34%, т. пл. 175—176° (из бзл.-петр. эф.). Приведены УФ-спектры **IX** и 2-фенилиндена. И. Леви

68832. Реакция нитрометана с флуореноном и бензофеноном в полифосфорной кислоте. Анет, Бейвин, Дьюар (The reaction of nitromethane with fluorenone and benzophenone in polyphosphoric acid. Anet F. A. L., Bavin P. M. G., Dewar M. J. S.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 2, 180—182 (англ.)

С целью получения 9-флуоренилиденнитрометана (**I**) проведена р-ция флуоренона (**II**) с CH_3NO_2 в полифосфорной к-те (2 ч. H_3PO_4 на 1 ч. P_2O_5) (**III**) при 190—200°, которая с хорошим выходом привела к оксиму флуоренона (**IV**). Повышение т-ры р-ции до 250° приводит к фенантридону, выход 67%, т. пл. 300—301° (из сп.). В условиях, аналогичных получению **IV**, бензофенон (**V**) дает бензанилид (**VI**). Показано, что гидролиз CH_3NO_2 посредством **III** приводит к HCOOH и соли NH_2OH и **III**. Замена CH_3NO_2 на $NH_2OH \cdot HCl$ не влияет на выход **IV** или **VI**. Восстановлением **IV** получают 9-флуорениламин (**VII**). **IV** не вступает в диеновый синтез с малеиновым ангидридом, ацетат (АЦ) не циклизуется, тозилат не претерпевает при действии HCOOH расширения цикла. Попытки получить **I** конденсацией **II** с CH_3NO_2 в присутствии оснований оказались безуспешными. К 250 *мл* **III** при 190—200° и встряхивании добавляют смесь 40 *г* **II** и 40 *мл* CH_3NO_2, через 1,5 часа выливают на лед, осадок отделяют, растворяют в 60 *г* KOH + + 400 *мл* воды, р-р перемешивают с углем, фильтруют через целит, фильтрат подкисляют разб. HCl, выход **IV** 36 *г*, т. пл. 198° (из ксилола); ацетат, т. пл. 79—80° (из C_6H_{12}); O-метиловый эфир, т. пл. 149—150° (из CH_3OH); тозилат, т. пл. 168—170° (из C_6H_{12} + бзл.). Аналогично из **V** получают **VI**, выход 91%, т. пл. 163—165° (из разб. сп.). Р-р 5 *г* **IV** в 200 *мл* спирта насыщают NH_3, добавляют 0,3 *г* 10%-ного Pd/C, гидрируют 24 часа при 4 *ат*, фильтруют через целит, упаривают, нагревают несколько минут с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, кипятят с водой, выход АЦ **VII** 3,9 *г*, т. пл. 278° (из ксилола) АЦ **VII** кипятят со спирт. HCl, выход **VII** 87%, т. пл. 238—240°. При диазотировании хлоргидрата **VII** в смеси диоксана, H_2SO_4 и CH_3COOH образуется флуорантен (по УФ-спектру). Приведен ИК-спектр **IV** и УФ-спектр АЦ **VII**. М. Карпейский

68833. Некоторые соединения ряда аценафтена. Чарлсуэрт, Кемпбелл, Конн, Элстон, Стахов (Some acenaphthene compounds. Charlesworth E. H., Campbell H., Conn J. J., Elston C. T., Stachiw D. L.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 4, 351—357 (англ.)

При действии монохлормочевины (**I**) на аценафтилен (**II**) получен 1,2-дихлораценафтен (**III**), являющийся новым геометрич. изомером описанного ранее (Campbell B. A., J. Chem. Soc., 1915, **107**, 918) 1,2-дихлораценафтена с т. пл. 115° (**IIIa**). Строение **III** доказано тем, что при его окислении $Na_2Cr_2O_7$ получена нафталевая к-та (**IV**). Попытки определить конфигурацию **III** и **IIIa** не удались, так как оба соединения при гидролизе образуют смесь *цис*- и *транс*-аценафтиленгликолей. Не удалось также получить **III** и **IIIa** из этих гликолей обычными методами. Как **III**, так и **IIIa** при кипячении с CH_3COOK в CH_3COOH превращаются в моноацетат *цис*-аценафтиленгликоля (**V**), т. пл. 123° (из сп.). Для получения **II** пары ацетоксиаценафтена пропускают в токе N_2 через кварцевую трубку при 520°, выход **II** 80%, т. кип. 135—140°/15 *мм*, т. пл. 92° (из сп.). 25 *г* **II** размешивают с 15 *мл* лед. CH_3COOH и 250 *мл* р-ра **I**, полученного, как описано ранее (Detoeuf A., Bull. Soc. chim., 1922, (4), **31**, 102), через 5 дней извлекают эфиром, промывают вытяжку водой и р-ром $NaHCO_3$ и при разгонке получают 14,7 *г* масла с т. кип. 170—180°/15 *мм*, выделяющего при стоянии в рефрижераторе кристаллы **III**, выход 4,8 *г*, т. пл. 64° (из сп.). Остальную часть масла перегоняют и собирают фракцию 165—170°/14 *мм*, вероятно, являющуюся 1-монохлораценафтиленом; пикрат, т. пл. 152—153° (из сп.). 1 *г* аценафтенона (**VI**) (семикарбазон, т. пл. 241—243° (из сп.)) и 0,81 *г* *о*-$CH_3OC_6H_4CHO$ растворяют в 50 *мл* спирта, прибавляют за 2 часа р-р 5 *г* NaOH в 5 *мл* воды и через 24 часа отфильтровывают *о*-метоксибензаль-**VI**, выход 1,2 *г*, т. пл. 192—193° (из сп.-хлф.). Аналогично получают 5-нитросалицилаль-**VI**, т. пл. 242—243° (из CH_3COOH), *n*-нитробензаль-**VI** (**VII**), т. пл. 242°, *n*-оксибензаль-**VI** (**VIII**), т. пл. 215—216° (из CH_3COOH), салицилаль-**VI**, т. пл. 185—186° (разл.), *n*-метоксибензаль-**V**, т. пл. 95°. **VII** и **VIII** получены также при конденсации в кислой среде. *о*-Нитробензаль-**VI**, полученный в щел. среде (**IXa**), плавится при 242—244°, тогда как *о*-нитробензаль-**VI**, полученный в присутствии HCl (**IXб**), имеет т. пл. 163—164°. **IXa** и **IXб** являются геометрич. изомерами, а не полиморфными модификациями, так как в УФ-спектре **IXб** имеется дополнительный максимум при 281—282 *mμ*. При конденсации **VI** с *м*-$CH_3OC_6H_4$-CHO и *м*-$CH_3C_6H_4CHO$ в щел. р-ре получена **IV**. Конденсация **VI** с *n*-$CH_3C_6H_4CHO$ в тех же условиях приводит к биаценону. Последний является единственным в-вом, выделенным при р-ции **VI** с CH_3CH_2CHO или $CH_3CH_2CH_2CHO$. 1 *г* **VI** и 1,5 *г* 2-O-бензоилфлороглюцинальдегида растворяют в 5 *мл* безводн. этилацетата, прибавляют несколько капель лед. CH_3COOH, пропускают в р-р безводн. HCl (1 час), помещают на 4—5 дней в рефрижератор и отфильтровывают хлористый аценафтилено-(1′,2′-2,3)-5-бензоилокси-7-оксибензапирилий; сесквигидрат, т. пл. 140—141°, который для очистки растворяют в абс. спирте и насыщают р-р HCl (газ). Приведены т. пл. следующих производных оксиаценафтена: 3,5-динитробензоил-, 166°, (из ацетона), *n*-нитробензоил-, 117—118° (из сп.), производное с α-нафтилизоцианатом, 206° (разл.; из пиридина). Г. Браз

68834. Индуцируемое перекисями восстановление антрахинона-9,10 боргидридом натрия в диглиме. Пансон, Уэйлл (Peroxide induced reduction of 9,10-anthraquinone by sodium borohydride in diglyme. Panson Gilbert S., Weill C. Edwin), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 2, 120—121 (англ.)

При действии $NaBH_4$ в очищ. диглиме (диметиловом эфире диэтиленгликоля) (**I**) при 20° в аргоне антрахинон-9,10 (**II**) не восстанавливается в антрагидрохинон (**III**). Р-ция идет при применении **I**, подвергнутого действию воздуха, или же при добавлении

перекиси бензоила (IV), перекиси лауроила или $(CH_3)_3COOH$, а также при добавлении альдегидов. Восстановление индуцировалось введением 5 ммоля IV или 0,01 моля $(CH_3)_2CHCHO$ на 1 моль II. Показано, что из I при действии IV образуются альдегиды. Предположено, что восстановителем является алкоксиборогидрид, образующийся из $NaBH_4$ и альдегида. Амины также промотируют р-цию. При восстановлении получен III, выделенный в виде диацетата, т. пл. 268—271° (из лед. CH_3COOH). А. Берлин

68835. Ненормальные реакции замещения у антрацена и фенантрена. Гор (Abnormal substitution reactions of anthracene and phenanthrene. Gore P. H.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 135—138 (англ.)

При сульфировании и ацилировании по Фриделю — Крафтсу антрацена (I) и фенантрена (II) заместитель первоначально быстро вступает в наиболее реакционноспособные мезоположения, затем медленно отщепляется и переходит в другие положения с образованием термодинамически более устойчивых соединений. Из 54 *г* I, 72 *г* CH_3COCl, 300 *г* C_6H_6 и 120 *г* $AlCl_3$ (2,5 часа, 5—10°) получено 36 *г* 9-антрилметилкетона, т. пл. 76° (из бзл.), при 20° (20 час.) выделено 4,2 *г* 2-антрилметилкетона, т. пл. 185—186° (из бзл.) и 22 *г* 1-антрилметилкетона, т. пл. 105—106° (из этилацетата). 1 *г* 9-антральдегида, 18 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *мл* конц. H_2SO_4 кипятили 80 мин., после разбавления смеси водой выделено 0,4 *г* I. При обработке Na-соли антраценсульфокислоты-9 3 н. HCl выделяется немного SO_2 и при кипячении образуется I. Аналогично из Na-соли 9,9-диантрилсульфокислоты-10 получен диантрил, т. пл. 311—312° (из CH_3COOH). К р-ру 114 *г* C_6H_5COCl и 150 *г* $AlCl_3$ в 850 *мл* CS_2 за 20 мин. прибавлено 175 *г* II, через 20 мин. смесь охлаждена до 0°; выделено 40,4 *г* 1-фенантрилфенилкетона (III), т. пл. 148—149,5° (из ацетона). Действием CH_3COCl на II в $C_6H_5NO_2$ в присутствии $AlCl_3$ при 25° через 6 час. получено 16% 2-фенантрилметилкетона (IV), т. пл. 142,5—143,5°, и 62% 3-фенантрилметилкетона (V), т. пл. 72,5—73,5°, а через 17 час.— 26% IV и 50% V. При кипячении с конц. H_2SO_4 в лед. CH_3COOH ни III, ни 9-фенантральдегид не изменяются. А. Берлин

68836. Каталитическое окисление фенантрена в газовой фазе. Като, Онси (フエナントレンの接觸氣相酸化．加藤信八郎，大石康博），有機合成化學協會誌，Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 1, 39—41 (японск.)

С целью разработки метода получения фталевого ангидрида (I) и дифеновой к-ты (II) изучено окисление фенантрена (III) в газовой фазе кислородом воздуха с использованием в качестве катализатора 10%-ного V_2O_5 на пемзе без добавок или с добавками 0,2—1,5 моля K_2SO_4. Окисление III до II в данных условиях осуществить не удалось. Использование катализатора с добавками K_2SO_4 не дало никаких преимуществ. Оптимальные выходы I (55—60%) получены при использовании катализатора без добавок (длина слоя 150—240 *мм*), скорости введения воздуха 0,5 *л/мин.*, 440°, времени контакта 3 сек., т. исп. III 170°. Нафталин, аценафтен и антрацен образуются при этом процессе в незначительных кол-вах.

Л. Яновская

68837. Новый метод синтеза ароматических углеводородов с заданным строением. Котляревский И. Л., Занина А. С., Липович В. Г., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 2, 321—324

С целью получения ароматич. соединений с заданной структурой из замещ. дивинилацетиленов осуществлены превращения дициклогексенилацетилена (I) в фенантрен (II) и диизопропенилацетилена (III) в *n*-ксилол (IV). 50 *мл* 20%-ного катализатора Cr_2O_3-Al_2O_3 (V) нагревают 3,5 часа в токе воздуха при 500°, продувают систему H_2 и при 400° подают 10 *г* I за 70 мин., получают II с выходом 73%, т. пл. 99—100° (из сп.). При нагревании с CrO_3 в CH_3COOH II дает фенантренхинон. V регенерируют нагреванием в токе воздуха (3 часа, 500°) и при 400° пропускают смесь паров III и H_2 со скоростью 0,05 *л/мин.* H_2 и 8 *г* III за 1,5 часа; выход катализата 41,4%; в отсутствие H_2 выход катализата 30%. Катализат содержит 58% IV. Спектры комб. расс. (приведены данные) показывают в IV наличие следов *м*-ксилола. Окислением IV HNO_3 получают терефталевую к-ту. П. Аронович

68838. Ароматическая циклодегидратация. XXXII. Потеря изопропильной группы при циклодегидратации. Брадшер, Биверс (Aromatic cyclodehydration. XXXII. Loss of the isopropyl group on cyclodehydration. Bradsher Charles K., Beavers Dorothy J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 3193—3196 (англ.)

Синтезирован 9-изопропил-10-метилфенантрен (I), который теряет $(CH_3)_2CH$-группу при кипячении (48 час.) с циклизирующей смесью HBr и CH_3COOH с образованием 9-метилфенантрена (II), выход 73%. Этим объясняются наблюдавшиеся случаи отщепления *изо*-C_3H_7-группы при циклодегидратации кетонов и окисей (РЖХим, 1955, 37272), вероятно, вследствие пространственных затруднений, так как изомерный ретен при аналогичной обработке остается неизменным. К C_4H_9Li (из 6,48 *г* C_4H_9Br) добавляют при —10° 5 *г* 10-бром-II, через 1 час добавляют 11,6 *г* $(CH_3)_2CHJ$, перемешивают 12 час. при ~ 20°, разлагают водой, вместо ожидаемого I образуется 10-бутил-II, выход 26%. К $NaNH_2$ (из 9,4 *г* Na) в эфире постепенно добавляют 31,5 *г* α-(2-дифенилил)-ацетонитрила, кипятят 1 час, добавляют 39,9 *г* $(CH_3)_2CHCOOC_2H_5$, перемешивают 12 час. при ~ 20°, выливают на лед, подкисляют HCl, извлекают α-(2-дифенилил)-α-изобутироацетонитрил (III), выход 63%, т. кип. 173—180°/1 *мм*, т. пл. 83—86,5° (из CH_3OH). Р-р 5 *г* III в смеси 100 *мл* CH_3COOH и 50 *мл* 48%-ной HBr кипятят ~12 час., разбавляют, извлекают эфиром 2,3 *г* 9-изопропилфенантрена. К 250 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют при 0° 24 *г* III, перемешивают 3 часа, после обычной обработки получен 9-изопропил-10-фенантронитрил (IV), выход 54,5%, т. пл. 134—135° (из сп.). IV получен также нагреванием (28 час., 80—85°) 1 *г* III с 20 *мл* полифосфорной к-ты, выход 48%. Аналогично из 1,17 *г* α-(2-дифенилил)-α-пропионилацетонитрила и 12 *мл* конц. H_2SO_4 получен 9-этил-10-фенантронитрил, выход 54%, т. пл. 140—142° (из CH_3OH). 2,55 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* эфира кипятят в аппарате Сокслета, содержащем 11 *г* IV, перемешивают ~12 час. при ~20°, добавляют 3 *мл* воды, 4 *мл* 20%-ного NaOH и 14 *мл* воды, эфирный слой насыщают HCl (газом), получен хлоргидрат 9-изопропилфенантрил-10-метиламина (V), выход 69%, т. пл. 258,5—259,5° (из абс. сп.-эф.). К охлажд. р-ру 8,5 *г* V в 35 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* воды добавляют 5,17 *г* $NaNO_2$ при т-ре до 25°, через 2 часа разбавляют водой, извлекают CH_2Cl_2, вытяжку упаривают, кипятят 3 часа со 125 *мл* спирт. р-ра KOH (для гидролиза промежуточно образующегося ацетата 9-изопропил-10-фенантрилкарбинола (VI — спирт)), разбавляют, извлекают эфиром VI, выход 43%, т. пл. 136,5—138° (из бзл.). К 2,5 *г* VI в 100 *мл* абс. эфира при 0° прибавляют 2 *мл* PBr_3, через 4 часа добавляют 5 *мл* CH_3OH и получают 9-изопропил-10-бромметилфенантрен (VII), выход 82,5%, т. пл. 118—119,5° (из бзл.-C_6H_{14}). К 220 *мг* $LiAlH_4$ в 25 *мл* тетрагидрофурана (VIII) добавляют по каплям при нагревании 1,75 *г* VII в 10 *мл* VIII, кипятят 2 часа, выливают в разб. H_2SO_4 со льдом, извлекают эфиром I, выход 92%, т. пл. 98—100,5° (из сп.). I синтезирован также нагреванием (1 час, 160°) метилдифенилил-2-

карбинола (полученного из 14 *г* метилизобутилкетона и избытка 2-дифенилилмагнийиодида) с 2—3-кратным избытком $KHSO_4$; извлекают C_6H_6 образовавшийся олефин (выход 36%, т. кип. 139—145°/9 *мм*), обрабатывают при 0° избытком C_6H_5COOH в $CHCl_3$, через 24 часа (охлаждение) промывают р-ром $NaHCO_3$, упаривают, растворяют в 80 *мл* лед. CH_3COOH, добавляют 40 *мл* 34%-ной HBr, кипятят 24 часа, разбавляют, извлекают эфиром I, выход 0,5 *г*. Сообщение XXXI см. РЖХим, 1957, 68866. Т. Амбруш

68839. Ароматическая циклодегидратация. XXXIII. 2,7-дизамещенные фенантрены. Брадшер, Биверс, Токура (Aromatic cyclodehydration. XXXIII. 2,7-disubstituted phenanthrenes. Bradsher Charles K., Beavers Leo E., Tokura Niichiro), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3196—3198 (англ.)

Синтезированы 2,7-дибром-9-метил-10-фенил-(I) и 2,7-диметокси- 9-этил- 10-(*n*-метоксифенил)- фенантрен (II). 10 *г* 2,7-дибромфлуоренона в 150 *мл* $C_6H_5OC_6H_5$ нагревают при 80°, добавляют 10 *г* KOH при 100°, нагревают 40 мин. при 160—165°, получают 2R-4-BrC_6H_3-C_6H_4Br-4 (III) (R = COOH), выход 91%, т. пл. 219—219,5° (из CH_3OH); III (R = $COOCH_3$), выход неочищ. 99%, т. пл. 52,5—54°. Метилированием 7 *г* 4,4'-диоксидифенилкарбоновой-2 к-ты, 20 *г* $(CH_3)_2SO_4$ получена 4,4'-диметоксидифенилкарбоновая-2 к-та (IV), выход 64%, т. пл. 153—154° (из разб. сп.). 32 *г* лактона 2',4'-диоксидифенилкарбоновой-2 к-ты кипятят 7 дней с 60 *г* NaOH и 75 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 300 *мл* воды, получают 2',4'-диметоксидифенилкарбоновую к-ту (V), выход 64%; метиловый эфир (VI), т. кип. 200—202°/4 *мм*, т. пл. 56—57° (из сп.). К 3,1 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* абс. эфира добавляют 12,2 *г* неочищ. III (R = $COOCH_3$) в 200 *мл* эфира, нагревают 30 мин., после обычной обработки получен III (R = CH_2OH), выход 89%, т. пл. 137,5—138° (из CH_3OH-воды). В тех же условиях из V или VI получен 2',4'-диметоксидифенилилкарбинол-2 (VII), выход 70—81%, т. кип. 185—195°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5963. 7 *г* IV в аппарате Сокслета извлекают 8 час. р-ром 6 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира, далее обрабатывают по предыдущему, получают 4,4'-диметоксидифенилилкарбинол-2 (VIII), выход 75,5%, т. пл. 88—89° (из CH_3OH). К 10 *г* III (R = CH_2OH) в 100 *мл* абс. эфира добавляют при 0° 2,7 *г* PBr_3, выдерживают 8 час. при 0° и 14 час. при ~20°, добавляют 1 *мл* CH_3OH, промывают водой и р-ром $NaHCO_3$, упаривают и получают III (R = CH_2Br), выход 97%, т. пл. 149—149,3° (из бзл.-лигр.), который растворяют при нагревании в 350 *мл* спирта, добавляют 2,95 *г* KCN в 10 *мл* воды, кипятят 5,5 часа, отгоняют 200 *мл* спирта, разбавляют водой, осадок растворяют в C_6H_6, упаривают до 100 *мл*, отфильтровывают по-видимому, III (R = CH_2CONH_2), выход 3,5%, т. пл. 213—213,5°, из маточного р-ра получают III (R = CH_2CN), выход 82%, т. пл. 125,3—125,6°. Аналогично из 2 *г* VII или 5 *г* VIII получены бромметанпроизводные т-ра плавления неочищ. соответственно 66—67° (из сп.) и 81—82°, которые превращены (в случае VIII в-во в 100 *мл* спирта нагревают 12 час. при 40—45° с 10 *г* KCN в 50 *мл* воды, кипятят 1,5 часа, упаривают, растворяют в CH_2Cl_2) в α-(2',4'- и α-(4,4'-диметоксидифенилил-2)-ацетонитрил (IX) (выход в % и т. кип. соответственно в °С/*мм*): 65, 190—191/3, $n^{25}D$ 1,5874; 58, 200—203/5, т. пл. 51—52°. К $NaNH_2$ (см. пред. реф.) (из 0,58 *г* Na в жидком NH_3) добавляют 50 *мл* эфира, по испарении NH_3 постепенно добавляют 7,1 *г* III (R = CH_2CN) в 300 *мл* эфира, кипятят 30 мин., добавляют по каплям 6 *г* CH_3J в 25 *мл* эфира, затем 20 *мл* эфира, перемешивают 14 час. при ~20°, выливают в разб. H_2SO_4 со льдом, из эфирного слоя получают III (R = $CH(CH_3)CN$) выход 77%, т. пл. 102,2—103,2° (из бзл.-лигр.). Аналогично из 3 *г* IX ($NaNH_2$ из 1 *г* Na) и 10 *мл* C_2H_5Br получен неочищ. α-(4,4'-диметоксифенилил-2)-бутиронитрил (X), выход 75%, т. кип. 208—210°/6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5853. К гриньярову реагенту из 36,1 *г* C_6H_5Br медленно добавляют 40 *г* III (R = $CH(CH_3)CN$) в 800 *мл* абс. эфира, кипятят 9 час., охлаждая до 0°, добавляют 50 *мл* 2 н. HCl, отгоняют эфир, добавляют 800 *мл* 2 н. HCl, нагревают 3 часа, получают III (R = $CH(CH_3)COC_6H_5$), выход 64%, т. пл. 131,2—132° (из CH_3OH). 5 *г* последнего постепенно добавляют к 200 *мл* конц. H_2SO_4, перемешивают 6 час. при ~20°, выливают на лед, получают I, выход 83,5%, т. пл. 127—127,5° (из бзл.-сп.). К гриньярову реагенту из 7 *г* *n*-$BrC_6H_4OCH_3$ добавляют 2,5 *г* X в 25 *мл* эфира, кипятят 12 час., разлагают разб. HCl, отгоняют эфир, кипятят 30 мин., извлекают эфиром α-(4,4'- диметоксидифенилил-2)-4- метоксибутирофенон (XI), выход 23%, т. кип. 230—240°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5870. К 10 *г* полифосфорной к-ты добавляют 0,8 *г* XI, перемешивают 1,5 часа при 150°, выливают на лед, извлекают эфиром II, выход 65,5%, т. пл. 184—185° (из сп.-CH_3COOH), снят УФ-спектр II. Т. Амбруш

68840. Ароматическая циклогидратация. XXXIV. Ангидриды 1-, 2- и 3-метоксифенантрендикарбоновых-9,10 кислот. Брадшер, Браун, Лик (Aromatic cyclodehydration. XXXIV. 1-, 2- and 3-methoxyphenanthrene-9,10-dicarboxylic acid anhydrides. Bradsher Charles K., Brown Frances C., Leake Preston H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1471—1473 (англ.)

Циклизация изомерных этиловых эфиров (ЭЭ) α'-(3-метокси-2-бифенилил)-(I) и α'-(4'-метокси-2-бифенилил)-α-кетоянтарной к-ты (II) протекает преимущественно в пара-положение к CH_3O-группе и приводит к смеси ангидридов 3-метокси-(III) и 1-метоксифенантрендикарбоновой-9,10 к-ты (IV) и соответственно к ангидридам 2-метоксифенантрендикарбоновой-9,10 к-ты (V) и 2-метоксифенантровой-10 к-ты (VI). При аналогичной циклизации ацетильное производное ЭЭ α-(3'-метокси-2-бифенилил)-пропионовой к-ты (VII, ЭЭ к-ты — VIII) превращается, по-видимому, в 3-метокси-9,10-диметилфенантрен (IX). К 87 *г* α-(*м*-метоксифенил)-циклогексанона (X) и 36 *г* Zn-фольги в 400 *мл* C_6H_6 добавляют (после отгонки части C_6H_6 со следами воды) 85 *г* $BrCH_2COOC_2H_5$ и кристалл J_2, кипятят 4 часа и добавляют разб. HCl, фракцию с т. кип. 172—180°/3 *мм* (93 *г*) растворяют в эфире и добавляют при 5° 50 *мл* пиридина и 50 *г* $SOCl_2$, через 2 часа (~20°) добавляют воду, остаток после отгонки эфира кипятят 1 час с 250 *мл* щелочи и 100 *мл* CH_3OH, щел. р-р выливают в равный объем ледяной воды, промывают эфиром (р-р А), подкисляют водн. слой и экстрагируют эфиром 2-(*м*-метоксифенил)-1-циклогексенилуксусную к-ту (XI) (здесь и далее для полученных жидких в-в указан выход в %, т. кип. в °С/*мм* и $n^{25}D$), 50, 199—200/3, 1,5561; ЭЭ XI, —, 170—172/2—3, 1,5298. Из р-ра А выделено 12,3 *г* X. 77,8 *г* ЭЭ XI нагревают с 18,2 *г* S (225—235°, 3 часа), добавляют C_6H_6, 20 *мл* Hg, кипятят 34 часа, выделен ЭЭ (3'-метокси-2-бифенилил)-уксусной к-ты (XII, к-та XIII), 72, 178/3, 1,5568. XII количественно гидролизуется щелочью в XIII, т. пл. 85,5—86,5° (из петр. эф.). К C_2H_5OK (из 1,95 *г* K и 9,2 *мл* спирта в 150 *мл* эф.) добавляют 14,6 *г* $(COOC_2H_5)_2$, через 15 мин. добавляют эфир. р-р 13,5 *г* XII, кипятят 51 час, после обработки 5%-ным р-ром NaOH в эфир. р-ре остается 4,2 *г* XII; водн. слой насыщают CO_2 и экстрагируют эфиром I, выход 10,6 *г*. 5,9 *г* неочищ. I и 30 *мл* 80%-ной H_2SO_4 нагревают 10 мин., разбавляют водой и отделяют 5,4 *г* осадка, из которого попеременной кристаллизацией из C_6H_6 и CH_3COOH (37 раз) выделено 2,36 *г* III, т. пл. 221,5—222° и 0,89 *г* IV, т. пл. 235,5—236°. 300 *мг*

III, 1,5 *г* $Ba(OH)_2$, 1,8 *г* опилок Fe и 0,1 *г* Cu-бронзы нагревают 30 мин. при 330—350°/2 *мм*, выделено 97 *мг* пикрата 3-метоксифенантрена, т. пл. 124—125°. 0,3 *г* III, 25 *мл* HBr (к-ты) в 50 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 6 час., разбавляют водой и отделяют ангидрид 3-оксифенантрендикарбоновой-9,10 к-ты, выход 92%, т-ра плавления 395—396° (из диоксана). **II** синтезирован аналогично I из 2-(*п*-анизил)-циклогексанона через 2-(*п*-метоксифенил)-1-циклогексенилуксусную к-ту (**XIV**), ЭЭ **XIV** (88, 172/2, 1,5303), ЭЭ (4′-метокси-2-бифенилил)-уксусной к-ты (**XV** — к-та) (54, 168/1, —), **XV** (выход 96%, т. пл. 108—109° (из бзл.-лигр.) и метиловый эфир (МЭ) **XV** (91, 146—147/1, 1,5768). 2,4 *г* МЭ **XV** конденсируют с $(COOC_2H_5)_2$ как описано для **XII** (91 час), и получают 2,9 *г* **III**. К 2,9 *г* неочищ. **III** в 15 *мл* кипящей CH_3COOH добавляют 10 *мл* 48%-ной HBr, кипятят 10 мин., осадок обрабатывают кипящей лед. CH_3COOH и отделяют **VI**; фильтрат упаривают, остаток растворяют в кипящем 5%-ном NaOH, подкисляют, к выделившемуся осадку добавляют р-р NaOH и отфильтровывают 0,4 *г* **V**, т. пл. 274—275° (из CH_3COOH). При подкислении щел. фильтрата осаждается **VI**, общий выход 0,9 *г*, т. пл. 236—237° (из сп.). **VIII** (72, 161/3, 1,5479) получен аналогично **I** из 2-(*м*-метоксифенил)-циклогексанона через α-[2-(*м*-метоксифенил)-1-циклогексенил]-пропионовую к-ту (**XVI**) (60, 187—192/2—3) и ЭЭ **XVI** (94, 171/3, 1,5250). К 2,84 *г* **VIII** в 25 *мл* эфира добавляют 0,011 моля $(C_6H_5)_3CNa$ в 55 *мл* эфира; через 25 мин. добавляют эфир. р-р 1 *г* CH_3COCl, через 0,5 часа после хроматографирования на Al_2O_3 вымывают 2,8 *г* $(C_6H_5)_3CH$, 1,1 *г* **VIII** и 0,8 *г* **VII**. **VII** кипятят 10 мин. с 48%-ной HBr : CH_3COOH (1 : 1 по объему), выделен пикрат **IX**, т. пл. 159—160°.
И. Леви

68841. Синтез 9-метил-3,4-бензпирена и 8,9-диметил-3,4-бензпирена. Эйделфанг, Доб (The synthesis of 9-methyl-3,4-benzpyrene and 8,9-dimethyl-3,4-benzpyrene. Adelfang Jules L., Daub Guido H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1751—1754 (англ.)

Исходя из 3-кето-1,2,3,11b-тетрагидро-7H-*мезо*-бензантрацена (I) р-цией Реформатского с $BrCH_2COOC_2H_5$ (II) с последующими дегидрацией и омылением получена смесь (1,2,3,11b-тетрагидро-7H-*мезо*-бензантрилиден-3)-уксусной к-ты (III), (1,11b-дигидро-7H-*мезо*-бензантренил-3)-уксусной к-ты (IV) и (4,5-дигидро-6H-*мезо*-бензантренил-3-уксусной к-ты (V). Гидрированием III и IV превращены в (1,2,3,11b-тетрагидро-7H-*мезо*-бензантренил-3)-уксусную к-ту (VI), из хлорангидрида которой с диазоэтаном (VII) получена β-(1,2,3,11b-тетрагидро-7H-*мезо*-бензантренил-3)-изомасляная к-та (VIII). Циклизацией VIII превращена в 8-кето-9-метил-1,2,2a,5,8,9,10,10a-октагидро-3,4-бензпирен (IX), из которого получены 9-метил-3,4-бензпирен (X) и 8,9-диметил-3,4-бензпирен (XI). Приведены данные УФ-спектров III, IV, V, X и XI. К р-ру 0,15 моля I в смеси 700 *мл* C_6H_6 и 700 *мл* эфира в N_2 прибавлено 90 *г* Zn, 55 *мл* II и следы J_2, после кипячения 3,5 часа добавлено 45 *г* Zn и 22 *мл* II и смесь кипятили еще 2,75 часа, после обработки смесью 35 *мл* конц. HCl и 350 *мл* воды продукт р-ции нагревали с 100 *мл* HCOOH (5 мин., 100°), HCOOH отогнали в вакууме и остаток кипятили 2 часа с р-ром 42 *г* NaOH в 770 *мл* воды; получено 83% смеси III, IV и V, т. пл. 151—160°, из которой кристаллизацией выделены III, т. пл. 162—163° (из CH_3OH), и IV, т. пл. 164—166° (из CH_3OH). После гидрирования этой смеси в абс. спирте с Pt (из PtO_2) кристаллизацией из CH_3OH получены **V**, т. пл. 218—220° (из этилацетата), и **VI**, т. пл. 195—196,5° (из этилацетата). К р-ру **VII** (из 18,2 *г* $C_2H_5N(NO)(COOC_2H_5)$) в эфире при —20° прибавлен по каплям за 15 мин. р-р хлорангидрида **VI** (из 0,028 моля **VI**) в 70 *мл* C_6H_6, через 15 мин., после удаления р-рителя в вакууме, остаток растворен в смеси 28 *мл* γ-коллидина и 28 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ и р-р нагрет 5 мин. при 175°, образовавшийся бензиловый эфир кипятили 2,5 часа со смесью 42 *мл* CH_3OH и 42 *мл* 45%-ного водн. р-ра KOH; выделена **VIII**, т. пл. 181,5—183° (из этилацетата). Из 3,26 ммоля **VIII** и 10 *мл* безводн. HF получен **IX**, выход 73%, т. пл. 135,5—137° (из CH_3OH). Действием 29,4 ммоля (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ в 100 *мл* толуола на 13,2 ммоля неочищ. **IX** (24 часа) получен неочищ. жидкий 8-окси-9-метил-1,2,2a,5,8,9,10,10a-октагидро-3,4-бензпирен, который нагревали (1,25 часа, 270—340°) с 0,5 *г* 10%-ного PdC; выделен **X**, выход 57%, т. пл. 176—177,5° (из этилацетата); пикрат (содержит примесь пикриновой к-ты), т. пл. 201,5—202° (из бзл.). К р-ру CH_3MgJ (из 16 ммоля CH_3J и 0,01 *г-атома* Mg в 20 *мл* эфира) прибавлен р-р 2,2 ммоля **IX** в 20 *мл* эфира; получен неочищ. 8-окси-8,9-диметил-1,2,2a,5,8,9-10,10a-октагидро-3,4-бензпирен, который нагревали (0,5 часа, 260—340°) с 0,1 *г* 10%-ного PdC; выделен **XI**, выход 72%, т. пл. 214,5—216° (из этилацетата и возгонка); пикрат, т. пл. 217,5—219° (из бзл.). А. Берлин

68842. Полициклические ароматические углеводороды. IV. Химия дибенз-[a,h]-пирена. Бы у Хой, Лави (Hydrocarbures polycycliques aromatiques. IV. Sur la chimie du dibenzo-[a,h]-pyrène. Buu-Hoï N. P., Lavit Denise), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 4, 321—324 (франц.)

На примере дибенз-[a,h]-пирена (I) продолжено изучение зависимости канцерогенной активности полициклич. углеводородов от их строения (см. сообщение III, РЖХим, 1957, 57799). **I** легко реагирует с $SOCl_2$ с образованием 7,14-дихлор-I (**II**); под действием N-метилформанилида (**III**) **I** превращается в 7-формил-I (**IV**), восстановленный затем в 7-метил-I (**V**). Формилированием **V** с последующим восстановлением синтезирован 7,14-диметил-I (**VI**), строение которого принято по аналогии с дибенз-[a,i]-пиреном (**VII**) (РЖХим, 1957, 34368). Активность **V** и **VI** больше, чем **I**, тогда как мезометилирование **VII** ее снижает (РЖХимБх, 1957, 14582). По разработанным методам (см. сообщение III) из 25 *г* дибенз-[a,h]-пиренхинона-7,14 получен **I**, выход 13,5 *г*, т. пл. 308° (из толуола); из 5 *г* **I** в 1 *л* *о*-$C_6H_4Cl_2$ и 5 *г* $SOCl_2$ получено 3,5 *г* **II**, т. пл. 396° (из *о*-$C_6H_4Cl_2$). 14,7 *г* **II** обрабатывают 8,5 *г* **III** (после нагревания к смеси добавляют 150 *мл* *о*-$C_6H_4Cl_2$ и 150 *мл* конц. р-ра CH_3COONa и кипятят 30 мин.), выход **IV** 13 *г*, т. пл. 284° (из C_6H_5Cl). Из 12,6 *г* **IV** действием $N_2H_4 \cdot H_2O$ в диэтиленгликоле получено 7 *г* **V**, т. пл. 329° (из толуола). Аналогично из **V** (5 *г*) синтезирован 14-формил-V (4,2 *г*), т. пл. 350° (из C_6H_5Cl), а из 4,5 *г* последнего — 3 *г* **VI**, т. пл. 373° (из C_6H_5Cl).
И. Леви

68843. Синтез полициклических ароматических углеводородов. I. Синтез оптически активных 9,10-дигидродинафто-(2′,3′-3,4)-(2″,3″-5,6)-фенантренов и новый синтез пентафена. Баджер, Джефрис, Кимбер (The synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons. Part I. A synthesis of optically active 9 : 10-dihydrodinaphtho (2′ : 3′-3 : 4)-(2″ : 3″-5 : 6)-phenanthrene, and a new synthesis of pentaphene. Badger G. M., Jefferies P. R., Kimber R. W. L.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1837—1841 (англ.)

В связи с исследованием оптически сильно активных полициклич. углеводородов (РЖХим, 1955, 55089) получен 9,10-дигидродинафто-(2′,3′-3,4)-(2″,3″-5,6)-фенантрен (**I**) следующим образом: 1,1′-диантрилдикарбоновую-2,2′ к-ту (**II**) превращают в ее метиловый эфир (**III**), который восстанавливают в соответствующий диол (**IV**), превращенный затем в 2,2′-*бис*-бромметил-1,1′-диантрил (**V**); циклизацией **V** получен **I**. Оптически активные **I** получены таким же путем из (+)- и (—)-**II**. При этом кроме (—)-**V** образуется, по-

видимому, в-во (VI). Активность (—)-I не изменяется при кипячении 6 час. в C_6H_6; период полусуществования (—)-I в кипящем ксилоле 27 ± 1 мин. I дегидрируется над Pd/C до углеводорода, которому приписано строение динафто-(2',3'-3,4) (2'',3''-5,6)-фенантрена (VII), однако возможно, что образуется 1, 12-5, 6-7, 8-трибензперилен. Дегидрировать I N-бромсукцинимидом не удалось. Аналогично через метиловый эфир 2,2-динафтодикарбоновой-3,3' к-ты (VIII), диол (IX),

3,3'-*бис*-бромметил-2,2'-динафтил (X) и 6,7-дигидропентафен (XI) синтезирован пентафен (XII). При синтезе XI образуется примесь циклич. эфира (XIII), который может быть получен также дегидратацией IX. 4 *г* II в диоксане и р-ра CH_2N_2 в эфире получен III, выход 100%, т. пл. 238—239° (из сп.); (+)-III, т. пл. 228—230°, $[\alpha]^{15}D$ +382° (*с* 0,335; ацетон); (—)-III, т. пл. 228—230°, $[\alpha]^{15}D$ —387° (*с* 0,450; ацетон). Эфир р-р 4 *г* III и 5,2 *г* $LiAlH_4$ кипятят 6 час., выход неочищ. IV 95%; диацетат, т. пл. 232—233° (из петр. эф.). К кипящему р-ру 1 *г* IV в 25 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 7,5 *мл* 50%-ного р-ра HBr в лед. CH_3COOH, через 15 мин. добавляют еще 5 *мл* р-ра HBr и кипятят еще 30 мин., V очищают хроматографированием (ХР) в C_6H_6 на Al_2O_3, т. пл. 217—219° (из метилэтилкетона (XIV)). Аналогично получены (+)-IV, $[\alpha]^{15}D$ +460°; диацетат, т. пл. 180—181° (из петр. эф.), $[\alpha]^{15}D$ +290° (*с* 0,266; ацетон), и (+)-V (вся HBr добавлена сразу, кипятят 5 мин.), т. пл. 224—226°, $[\alpha]^{15}D$ +195° (*с* 0,230; бзл.), а также (—)-IV, $[\alpha]^{15}D$ —471°; диацетат, т. пл. 180—181°, $[\alpha]^{15}D$ —290° (*с* 0,248; ацетон), и (—)-V, т. пл. 224—226°, $[\alpha]^{15}D$ —188° (*с* 0,392; бзл.); дальнейшим вымыванием выделен VI, т. пл. 272—275°, $[\alpha]^{16}D$ —1530° (*с* 0,354; бзл.). К р-ру 2,2 *г* V в C_6H_6 добавляют за 15 мин. в N_2 р-р 1,2 моля C_6H_5Li в C_6H_6, перемешивают 15 мин. и кипятят 30 мин., выход I 75%, т. пл. 303—305° (из бзл.). Аналогично получен (+)-I, т. пл. 295—297°, $[\alpha]^{16}D$ +1980 ± 40° (*с* 0,072; бзл.), и (—)-I, т. пл. 295—297°, $[\alpha]^{15}D$ —2007 ± 10° (*с* 0,142, бзл.). 0,5 *г* I и 0,4 *г* 10%-ного Pd/C в 30 *мл* *п*-цимола кипятят 4 часа и выделяют 0,4 *г* VII, т. пл. 293—295° (после ХР на Al_2O_3, из бзл.). VIII восстанавливают аналогично III, выход IX 92%, т. пл. 228—229° (из сп.); диацетат, т. пл. 106—106,5° (из сп.); выход X 93%, т. пл. 165—166° (из XIV). Из 2 *г* X и 2,2 *экв* C_6H_5Li (30 мин.) с последующей обработкой реакционной смеси водой и разб. HCl и ХР на Al_2O_3 вымывают 250 *мл* C_6H_6-гексана (1 : 4) XI, выход 30%, т. пл. 140—141° (из бзл.), и XIII, т. пл. 223—224° (из бзл.-гексана). XIII образуется также при пропускании сухого HCl через р-р IX в $(C_6H_5)_2O$ при 100°. 0,3 *г* XI дегидрируют как описано для I, выход XII 67%, т. пл. 255—257° (из лед. CH_3COOH и сп.); окисление XII OsO_4 приводит к нестойкому диолу, который затем может быть окислен $Na_2Cr_2O_7$ в пентафенхинон-6,7 (XV), т. пл. 326—328° (вакууме). Приведены данные УФ-спектров I, XI и XV, кривые спектров I и VII.

И. Леви

68844. α-Кетоокиси. Сообщение 8. Превращения α-диокиси-β,β-диметилдивинилкетона. Назаров И. Н., Ахрем А. А., Кохомская В. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 1, 80—90

Исследованы р-ции α,α'-диокиси-β,β-диметилдивинилкетона (I) с CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$, спиртами или вторичными аминами, а также гидрирование I и образующегося при гидролизе I водой 2,2-диметил-3,5-диокситетрагидро-γ-пирона (II). При нагревании I с CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ (2 часа, 150°) получается, по-видимому, диацетат 2-(α-окси)-изопропил-4-оксифуранона-3, т. кип. 131—132°/2 *мм*, $n^{26}D$ 1,4525, d_4^{20} 1,1717; с CH_3OH, спиртом или *изо*-C_3H_7OH I образует в-ва, отвечающие по составу 2-(α-метокси)-(IIIа), 2-(α-этокси)-(IIIб) и 2-(α-изопропокси)-(IIIв)-изопропил-Δ^4-дигидрофуранонам-3; с водн. р-рами пиперидина (IV), $NH(C_2H_5)_2$ или $NH(CH_3)_2$ получены 2-(α-N-пиперидино)-(Vа), 2-(α-N-диэтиламино)-(Vб) и 2-(α-N-диметиламино)-(Vв)-изопропил-4-окситетрагидрофураноны-3, превращенные действием C_6H_5Li в 2-(α-N-пиперидино)-(VIа), 2-(α-N-диэтиламино)-(VIб) и 2-(α-N-диметиламино)-(VIв)-изопропил-3-фенил-3,4-диокситетрагидрофураны. Vа дегидратирован $(CH_3CO)_2O$ в 2-(α-N-пиперидино)-изопропил-Δ^4-дигидрофуранон-3 (VII). Vа, б и VII дезаминируются пикриновой к-той или HCl. Гидрированием I над скелетным Ni получены 2-изопропил-(VIIIа) и 2-изопропил-4-окси-(VIIIб)-тетрагидрофураноны-3; гидрированием II — 2,2-диметил-3,4,5-триокситетрагидропиран (IX). При нагревании I с $ZnCl_2$ в эфире образуется в-во, т. кип. 86,5°/1,5 *мм*, $n^{26}D$ 1,4738, d_4^{20} 1,2339; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 146—146,5° (разл.), возможно являющееся 6-метилгексантрионом-2,3,4, и нерастворимый в эфире, содержащий Zn-продукт, т. пл. 250—251° (разл.; из 86%-ной CH_3COOH); семикарбазон (СК), т. пл. 195—196°. 5 *г* I и 60 *мл* CH_3OH, спирта или *изо*-C_3H_7OH нагревают 1 час при 240—250° и получают соответственно IIIа, выход 3 *г*, т. пл. 125—126° (из *н*-C_6H_{14}), и 4,5 *г* жидкой фракции, т. кип. 93—94°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4960, d_4^{20} 1,1195; IIIб, выход 0,5 *г*, т. пл. 116—117° (из *н*-C_6H_{14}), и 2 *г* в-ва, т. кип. 91—91,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4672, d_4^{20} 1,0974, или IIIв, выход 1 *г*, т. пл. 128,5—129° (из *н*-C_6H_{14}). К р-ру 1,4 *г* IV в 1,4 *л* воды добавляют 2 *г* I, поддерживая т-ру $< 60°$, и через 20 мин. отделяют Vа, выход 1,9 *г*, т. пл. 85—86° (из 50%-ного CH_3OH); йодметилат (ИМ), т. пл. 158—159° (разл.; из ацетона); аналогично (2 часа, ~30°, затем 2 часа, 20°) получают Vб, т. кип. 124°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5472, и (при ~52°) Vв, т. пл. 74—75°. 7 *г* Vа и 28 *г* $(CH_3CO)_2O$ оставляют на 2 часа при 20° и выделяют VII, выход 3,8 *г*, т. кип. 131,5°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5738; ИМ, т. пл. 134—135° (разл.; из ацетона-эф.). К 5,3 *г* Li в 150 *мл* эфира приливают в течение 2,5 часа 52 *г* C_6H_5Br в 0,1 *л* эфира, смесь кипятят 1 час, добавляют (100 мин., —10°) 15 *г* Vа в 0,1 *л* эфира, оставляют на 12 час. при 20°, кипятят 3 часа, приливают 80 *мл* воды и отделяют VIа, выход 15,8 *г*, т. пл. 169—170° (из CH_3OH); аналогично получают VIб, т. пл. 122,5—123,5°, и VIв, т. пл. 148—149° (из сп.). 10 *г* I в 30 *мл* спирта гидрируют над 1 *г* скелетного Ni, продукт перегоняют и получают VIIIа, выход 3 *г*, т. кип. 166—166,5°/737 *мм*, 74,5—74,75°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4252, d_4^{20} 0,9551; СК, т. пл. 127—128° (из ацетона-*н*-C_6H_{14}), и VIIIб, выход 3,5 *г*, т. кип. 97—98°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4570, d_4^{20} 1,1015; СК, т. пл. 186,5° (из сп.). 11 *г* II в 0,1 *л* воды гидрируют над 2 *г* скелетного Ni (98—110°, 120 *ат*) и получают IX, выход 9,5 *г*, т. кип. 150—151°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4910. Сообщение 7 см. РЖХим, 1957, 68794.

Д. Витковский

68845. Антибактериальные свойства пиронов. III—IV. Мияки, Ямагиси (抗菌性ピロン誘導體に關する研究 . 第3報, 第4報 . 宮木高明 , 山岸三郎), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 1, 45—46; 47—51 (японск.; рез. англ.)

III. С целью объяснения механизма антибактериальной активности соединений типа трикарбонилметана взаимодействием $CH_3C{=}CHCOCH_2COO$ (I) с соответствующими хлористыми ацилами в присутствии конц. H_2SO_4 получены следующие 3-ацил-6-метил-1,2-пирандионы-2,4 $CH_3C{=}CHCOCRCOO$ (II, где **а** $R = C_2H_5CO$, **б** $R = (CH_3)_2CHCO$, **в** $R = C_5H_{11}CO$, **г** $R = C_9H_{19}CO$, **д** $R = C_{17}H_{35}CO$, **е** $R = CH(CH{=}CH)_2CO$, **ж** $R = C_6H_5CH_2CO$,

з R = $C_6H_5CH_2CH_2CO$, и R = $C_6H_5CH{=}CHO$) (указано в-во, выход в %, т. пл. в °С): **IIа**, 46, 104: **IIб**, 52, 76—77; **IIв**, 55, 66—67; **IIг**, 64, 76—77; **IIд**, 43, 93,5—94,5; **IIе**, 23, 157—159; **IIж**, 42, 147—149; **IIз**, 58, 77,5—78,5; **IIи**, 20, 131—132. Кроме того, из **I** и C_6H_5NCS, Br_2 и $SOCl_2$ получены производные **II** с R = C_6H_5NHCS (**IIк**) и R = Br (**IIл**): **IIк**, выход 8%, т. пл. 193—194°; **IIл**, выход 83%, т. пл. 200—201° (разл.), и соединение с т. пл. 234—235° (разл.). С *n*-$O_2NC_6H_4CH_2COCl$ и C_6H_5COCl (**III**) в (C_5H_5N) **I** дает соответственно *n*-$NO_2C_6H_4CH_2$-COOC=CHCOCH=C(CH_3)O (**IV**), выход 76%, т. пл. 63—65°, и C_6H_5COOC=CHCOCH=C(CH_3)O (**V**), выход 23% т. пл. 90—91°, а **I** с **III** (в присутствии H_2SO_4) — C_6H_5COOC=C(COC_6H_5)COCH=C(CH_3)O, выход 3%, т. пл. 242—243°.

IV. Приведены результаты сравнительных испытаний биологич. активности **IIа—к**, CH_3C=CHCOC(CH_3-CO)COO (**IIм**), **IV**, **V**, пиромеконовой и 2-бромпиромеконовой к-т, этилового и диэтилового эфиров меконовой к-ты и 2,6-диметил-γ-пирона против *Penicillium luteum*, *Aspergillus niger*, *Mucor mucedo*, *Willia anomala*, *Candida albicans* и *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Shigella dysenteriae*, *Shigella flexneri*, *Salmonella typhi* S_{57}, *Salmonella enteritidis* 5168, *Salmonella paratyphi* A1015. Показано, что соединения типа **II** с низшими ацильными группами в боковой цепи замедляют рост плесени, а с высшими — обладают сильным антибактериальным действием. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 46942. Р. Журин

68846. Синтез 5-метокси- и 5,8-диметокси-2-метилхромонов. Рамачандра-Рао, Венкатесварлу (Synthesis of 5- and 5,8-dimethoxy-2-methyl chromones. Ramachandra Rao C., Venkateswarlu V.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 11, 1321—1326 (англ.)

Описан новый синтез ряда замещ. 2-метилхромонов. Конденсацией 2-окси-6-метоксиацетофенона (**I**) с этилацетатом получен ω-ацетил-**I** (**II**), который при действии HCl циклизуется в 5-метокси-2-метилхромон (**III**). Последний деметилируют и полученный 5-окси-2-метилхромон (**IV**) окисляют в 5,8-диокси-2-метилхромон (**V**). При действии CH_2N_2 на **V** образуется только 5-окси-8-метокси-2-метилхромон (**VI**), при метилировании CH_3J получают 5,8-диметокси-2-метилхромон (**VII**). Нагревание **V** с р-ром HJ в $(CH_3CO)_2O$ приводит к деметилированию, с последующей изомеризацией **V** в 5,6-диокси-2-метилхромон (**VIII**). Из 2 *г* **I** и 10 *мл* этилацетата с 1 *г* Na (100°, 1 час) получено 1,2 *г* **II**, т. пл. 94—95° (из CH_3OH); Cu-соль, т. пл. 226° (из $CHCl_3$). Кипячением (0,5 часа) 1 *г* **II** с 5 *мл* спирта и 5 каплями конц. HCl получают 0,85 *г* **III**, т. пл. 105° (после кристаллизации из петр. эф., CH_3OH и возгонки при 100°/0,01 *мм*). Смесь 0,5 *г* **III**, 0,5 *г* пиперональ и р-ра C_2H_5OK (из 0,25 *г* K и 20 *мл* абс. спирта) кипятят 0,5 часа; получают 5-метокси-2-(3′,4′-метилендиоксистирил)-хромон, т. пл. 126—127° (из сп.). Аналогично из **IV** и **VII** получают 5-окси-2-(3′,4′-метилендиоксистирил)-хромон, т. пл. 218—220° (из петр. эф.), и 5,8-диметокси-2-(3′,4′-метилендиоксистирил)-хромон, т. пл. 191—192° (из сп.). Р-р 0,5 *г* **III** в 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 20 мин. с 10 *мл* HJ (*d* 1,7); получают **IV**, выход 0,4 *г*, т. пл. 92° (сублимация при 85°/0,01 *мм*); аналогичный результат получен при кипячении (15 мин.) **III** с $AlCl_3$ в C_6H_6; **IV** синтезирован также кипячением **II** с р-ром HJ в CH_3COOH; ацетат **IX**, т. пл. 111—112°. К р-ру 1 *г* **IV** в 10 *мл* 3%-ного р-ра NaOH и 40 *мл* пиридина прибавляют при 15—16° за 4 часа р-р 1,5 *г* персульфата Na в 40 *мл* воды, размешивают 2 часа, оставляют на 24 часа при ∼20°, подкисляют при охлаждении конц. HCl, отделяют осадок, к фильтрату после обработки эфиром прибавляют 1,5 *г* Na_2SO_3 и 25 *мл* конц. HCl, нагревают 0,5 часа при ∼100° и извлекают эфиром; получают 0,15 *г* **V**, т. пл. 214—216° (из смеси этилацетата-петр. эф.); диацетат, т. пл. 147° (из петр. эф.). Действием избытка CH_2N_2 в CH_3OH на **V** на холоду получен **VI**, т. пл. 139—140° (из CH_3OH); ацетат, т. пл. 148—149° (из петр. эф.). Из **V** с избытком CH_3J и безводн. K_2CO_3 в ацетоне получен **VII**, т. пл. 130—131° (из этилацетата-петр. эф. с последующей возгонкой при 125°/0,01 *мм*). При деметилировании **VII**, как указано выше для **III**, выделен **VIII**, т. пл. 185—186° (из петр. эф.). Строение последнего доказано его синтезом из 2-окси-5,6-диметокси-ω-ацетилацетофенона при кипячении (20 мин.) с р-ром HJ в $(CH_3CO)_2O$. А. Кост

68847. Гетеротрополоны. Рис (Heterotropolones. Rees A. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 3, 76 (англ.)

4,5-дигидро-2,3-6,7-дибензоксэпиндион-4,5 (**I**) получен с хорошим выходом окислением соответствующего монокетона по ранее описанному методу (Hatt, Pilgrim, Hurran, J. Chem. Soc., 1936, 93), т. пл. 118° (из петр. эф.). Свойства, характерные для производного трополона, у **I** выражены не ярко. Под каталитич.

CO—CO

I

действием щелочи **I** претерпевает уменьшение цикла и с динитрофенилгидразином дает производное монокетона, т. пл. 267° (из CH_3COOH). Попытка получить 4-азатрополон действием диацетила на суспензию $(HCO)_2NNa$ в C_6H_6 не удалась. Г. Браз

68848. Получение и свойства 1,3-диоксепенов-5. Бранпок, Лаппин (Preparation and properties of 1,3-dioxep-5-enes. Brannock Kent C., Lappin Gerald R.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1366—1368 (англ.)

Конденсацией *цис*-бутен-2-диола-1,4 (**I**) с CH_2O, изомасляным, 2-метилмасляным или кротоновым альдегидами или циклогексаноном в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (**II**) получены 1,3-диоксепены-5 (**IIIа—г**) и спиро-(циклогексан-1,2′-(1′,3′-диоксепен-5′)) (**IV**). 4-метилпентанон-2 в аналогичных условиях не реагирует с **I**. **IIIа** гидрируется над скелетным Ni в 1,3-диоксепан (**V**) и бромируется Br_2 в CCl_4 в 5,6-дибром-1,3-диоксепан (**VI**), превращающийся при нагревании с 1 н. метанольным р-ром HCl в *dl-трео*-2,3-дибромбутандиол-1,4, выход 72%, т. пл. 86—87° (из бзл.); при кипячении **VI** с CH_3ONa в CH_3OH получается смесь 5-бром-1,3-диоксепена-5 (**VII**) и 6-метокси-1,3-диоксепена-4 (**VIII**), строение которых подтверждено данными ИК-спектров; при нагревании **VI** с *изо*-C_3H_7ONa получена неразделяемая перегонкой смесь в-в. 2 моля **I**, 2 моля $(CH_2O)_3$, 25 *мл* C_6H_6 и 0,25 *г* **II** кипятят 2—3 часа, удаляя образующуюся воду, продукт перегоняют над NaOH и получают **IIIа**, выход 86%, т. кип. 127—128,2°/734 *мм*, $n^{20}D$ 1,4570. Аналогично получают (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм* и $n^{20}D$): **IIIб**, 84, 170—170,6/735, 1,4484; **IIIв**, 75, 190—193/730, 1,4514; **IIIг**, 25, 54—55/4,5, 1,4739; **IV**, 73, 90/10, 1,4876. 0,9 моля **IIIа** в 60 *мл* CH_3OH гидрируют над 5 *г* скелетного Ni (1 час, 100°, 70 *ат*) и выделяют **V**, выход 85%, т. кип. 117,5—118°, $n^{20}D$ 1,4303. К 0,76 моля **IIIа** в 0,1 *л* CCl_4 приливают по каплям при 0° 0,76 моля Br_2 в 0,1 *л* CCl_4, отгоняют CCl_4 и получают **VI**, выход 76%, т. пл. 36—37° (из сп.). К кипящему р-ру 46 *г* Na в 750 *мл* CH_3OH приливают в течение 3 час. р-р 1 моля **VI** в 250 *мл* CH_3OH, кипятят 42 часа, приливают 100 *г* C_2H_5Br, кипя-

тят 3 часа, отгоняют большую часть CH_3OH, остаток разбавляют эфиром, р-р перегоняют и получают **VIII**, выход 29 *г*, т. кип. 48—50°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4560, и **VII**, выход 43 *г*, т. кип. 61—61,6°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5128. $RCHOCH_2$-$CH{=}CHCH_2O$ **III а** R = H; **б** R = *изо*-C_3H_7; **в** R = $(CH_3)_2CHCH_2$; **г** R = $CH_3CH{=}CH$. Д. Витковский

68849. 3-окситиофен. Форд, Маккей (3-hydroxythiophen. Ford M. C., Mackay Donald), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4985—4987 (англ.)

Окислением 3-тиенил-MgBr (из C_2H_5Br (**I**), 3-бромтиофена (**II**) и Mg) в присутствии *изо*-C_3H_7MgBr (**III**) получают 3-окситиофен (**IV**). Исследованием ИК-спектра **IV** установлено, что большая часть его находится в виде фенольной формы, но частично и в виде таутомерной кетонной формы — 2,3-дигидро-3-оксотиофена. Р-р 18,5 *г* **I** и 37 *г* **II** (т. кип. 157—158,5°/759 *мм*) в 150 *мл* эфира прибавляют к смеси 18,5 *г* **I** и 13,7 *г* Mg в 200 *мл* эфира. Через 18 час. кипячения в атмосфере N_2 к смеси прибавляют р-р 35 *г* **III** (из 35 *г* изопропилбромида и 7 *г* Mg) и 100 *мл* эфира при —10° и пропускают O_2 при т-ре < 5°. Через 20 час. при 5° смесь выливают на твердую CO_2, прибавляют избыток 2 н. H_2SO_4 и выделяют **IV**, выход 5%, т. кип. 38—39°/0,01 *мм*; бензойный эфир **IV**, т. пл. 40° (из петр. эф.); 3,5-динитробензойный эфир **IV**, т. пл. 150° (из CH_3OH); фенилкарбаминовый эфир, т. пл. 120° (из петр. эф.). Т. Краснова

68850. О некоторых β-аминокислотах ряда тиофена. Мамаев В. П., Рубина Т. Д., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 464—466

По методу Родионова В. М. синтезированы β-(3-тиенил)-(**I**) и β-(2-этил-5-тиенил)-β-аминопропионовая к-та (**II**) из β-тиофенальдегида (**III**) и 2-этил-5-тиофенальдегида (**IV**) соответственно с малоновой к-той (**V**) в присутствии CH_3COONH_4 (**VI**). Наряду с **I** и **II** были выделены β-(3-тиенил)-(**VII**) и β-(2-этил-5-тиенил)-акриловая к-та (**VIII**). Образование **I** протекает легче, чем образование **II**. При нагревании водн. р-ра **I** с мочевиной получен 6-(3'-тиенил)-2,4-диоксогексагидропиримидин (**IX**). 1,12 *г* **III**, 1,06 *г* **V** и 1,59 *г* **VI** в 2,2 *мл* спирта нагревают (~ 100°, 6 час.), получают **I**, выход 54,7%, т. пл. 203° (разл.; переосаждением из хлоргидрата насыщ. р-ром CH_3COONa). Хлоргидрат, т. пл. 187,5—188° (разл.; из сп. эфиром). При разбавлении маточного р-ра водой выделяют **VII**, выход 10,6%, т. пл. 149—150° (из водн. сп.). N-бензоил-**I**, т. пл. 188—188,5° (из воды). 0,35 *г* **I**, 1,62 *г* мочевины в 8,2 *мл* воды нагревают 17 час. при ~ 100°, охлаждают, фильтрат обрабатывают эфиром, водн. р-р подкисляют и через несколько дней получают 0,29 *г* **IX**, т. пл. 248° (из водн. сп.). 6,25 *г* **IV**, 4,75 *г* **V** и 7,2 *г* **VI** в 10 *мл* спирта нагревают 5 час. при ~ 100°, прибавляют 9,2 *г* **VI**, нагревают еще 9 час., получают **II**, выход 30,4%, т. пл. 198—199° (разл.; аналогично **I**). Маточный р-р разбавляют водой, отгоняют примеси с паром, получают **VIII**, т. пл. 97—99° (из изооктана и разб. CH_3COOH). N-бензоил-**II**, т. пл. 183—183,5° (из водн. сп.). М. Линькова

68851. Образование 4-карбокси-2-азетидинона из аспарагина в фосфатном буфере. Талли, Фицпатрик, Портер (The formation of 4-carboxy-2-azetidinone from asparagine in phosphate buffer. Talley Eugene A., Fitzpatrick Thomas J., Porter William L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5836—5837 (англ.)

Показано, что *l* и *d,l*-аспарагин (**I**) в фосфатном буфере с pH 6,7 при 100° циклизуются в β-лактам аспарагиновой к-ты (**II** — к-та) — 4-карбокси-2-азетидинон (**III**). Кроме **II** образуются четыре соединения, дающие положительную нингидринную р-цию, изучение которых продолжается. Смесь 7 *г* **I** и 585 *мл* фосфатного буфера с pH 6,7 (24,4 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ и 16,28 *г* KH_2PO_4, в 100 *мл* р-ра, разведенные в отношении 1 : 25 водой непосредственно перед употреблением) нагревают 24 часа при ~ 100°. На колонке с Дауекс-50 р-р освобождают от **I** и **II**, пропускают через Дауекс-2, промывают водой, элюируют адсорбированный **III** 800 *мл* 1 н. HCOOH, элюат упаривают досуха при т-ре < 45°, остаток растворяют в миним. кол-ве воды при 50—60° и охлаждают, получают **III**, выход 5%, т. возг. 191—193°. При стоянии с конц. NH_4OH (~20°) **III** постепенно превращается в **I**; приведены выходы **I** в зависимости от продолжительности стояния: 3,1% (6 час.), 11,3% (24 часа), 20,6% (48 час.), 39,2% (96 час.), 86,7% (14 дней), 98% (26 дней). При этом, кроме **I**, образуется также 2,5—3% **II**. Р-р 1 *г* **III** в воде кипятят 5 мин. с 1,2 *г* Ag_2CO_3 и горячий р-р фильтруют; при охлаждении получают 1,89 *г* Ag-соли **III**. Суспензию последней в C_6H_6 нагревают 50 час. при 30° с 50 *мл* C_2H_5Br, получают этиловый эфир **III**, выход 15%, т. пл. 96° (из бзл.). Л. Яхонтов

68852. D, L-β-оксипирролидин и хлоргидрат β-пирролидона. Кун, Освальд (D, L-β-Hydroxypyrrolidin und β-Pyrrolidonhydrochlorid. Kuhn Richard, Osswald G.), Angew. Chem., 1957, 69, № 1—2, 60 (нем.)

N-карбэтокси-β-пирролидон (**I**) в 90%-ном спирте в присутствии щелочи восстанавливают с PtO_2 в N-карбэтокси-β-оксипирролидин (выход 70—83%, т. кип. 115—116°/0,05 *мм*; 3,5-динитробензоат, т. пл. 100—102°), который с 10%-ным $Ba(OH)_2$ омыляют при 110—115° в D,L-β-оксипирролидин, выход 73%, т. кип. 102—103°/12 *мм*; пикролонат, т. пл. 228—230° (разл.); хлораурат, т. пл. 197—200° (разл.); тетрафенилборат, т. пл. 160—163° (разл.). При глубоком гидрировании **I** с $LiAlH_4$ получают D,L-N-метил-β-оксипирролидин, выход 76%, т. кип. 74—75°/12 *мм*; тетрафенилборат, т. пл. 121—123°. **I** с 18%-ной HCl при 110—115° образует хлоргидрат β-пирролидона (**II**), выход 33—34%, т. пл. 143—144°; 2,4-динитрофенилгидразон **II** (хлоргидрата), т. пл. 189—192° (разл.). **II** также получают гидрированием N-фенил-3-карбэтоксипирролидона-4 с $Pd(OH)_2$/$BaSO_4$ с выходом 60%. Ю. Розанова

68853. К химии индола. Сообщение V. Об окислении производных индола хлорным железом. Добенек, Ленерер (Zur Chemie des Indols, V. Über die Oxydation von Indolderivaten mit Eisen (III)-chlorid. Dobeneck Henning von, Lehnerer Wolfgang), Chem. Ber., 1957, 90, № 2, 161—171 (нем.)

При окислении скатола (**I**) безводн. $FeCl_3$ в эфире получается в-во $R(-CH_2R')CH{=}R'' \cdot HCl$, где R = скатолил-1, $-CH_2R'$ = скатолилен-1 и R'' = индолилен-3 (**II**). Аналогично из 2-метилиндола (**III**) образуется в-во $(C_9H_7N)_5 \cdot HCl$ (**IV**), построенное подобно **II**, но содержащее в среднем звене не 4, а 3 метилиндольных остатка. В отличие от **II** в-во чувствительно к избытку $FeCl_3$. В указанных условиях окрашенные продукты получаются из 1-метил-, 1,2-диметил-, 3-диметиламинометил-, 3-пиперидинометилиндолов, дискатола, 2,2'-диметилдииндолила-3,3' (**V**) и индолуксусной-3 к-ты (**VI**), но не из триптофана. При окислении **I** в присутствии $(C_2H_5)_2NH$ получают α-(3-R-2,3-дигидроскатолил-3)-α-(ω-R'-этиламино)-β-(3-R-скатолил -2-этантолил-2)-эфир (**VIIIa**). Вероятно, промежуточным в-вом является винилэтиламин, образовавшийся из 2 молекул $(C_2H_5)_2NH$ (ср. окисление $(C_3H_7)_2NH$ $FeCl_3$, РЖХим, 1957, 11604). Строение **VIIIa** подтверждается его устойчивостью к щелочам и расщеплением разб. к-той на **I** и 3-метилоксиндол. Аналогичные в-ва (**VIIб** R = CH_2COOCH_3, R' = CH_3) и эфир (**VIIIб**) получены из метилового эфира **VI** и $(C_3H_7)_2NH$. Из индола и $(C_2H_5)_2NH$ выделено только немного (**VIIв**, R = R' = = H). В отличие от **I** $(C_2H_5)_2NH$ и **III** дают при окис-

ленин 2,2′-диметилиндоленин-3,3′ (IX), строение которого доказано встречным синтезом из **V.** К 13 *г* **I** в 20 *мл* абс. эфира при $\sim$ 0° прибавляют эфир. р-р 32 *г* $FeCl_3$, выделившееся масло обрабатывают эфиром и водой и затем разб. HCl, получают **II,** выход 85%, зеленый порошок разлагается при 240° (из CH_3OH). При восстановлении Zn + HCl или перегонке с Zn-пылью дает обратно **I. I** с NaOH в спирте дает желтое основание, темнеет при 270°, не плавится при 540°. Из 10 *г* **III** в 50 *мл* эфира и 40 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($\sim$ 20°, 12 час., и встряхивание с водой) получают **IV,** выход 75%, медного цвета порошок разлагается при 300° (экстракция примесей эфиром; из CH_3OH) основание красного цвета. С безводн. $FeCl_3$ выход плохой. К 3,9 *г* **I** и 15 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ в 70 *мл* абс. эфира прибавляют ($\sim$ 0°, 20 мин.) р-р 9,7 *г* $FeCl_3$ в 70 *мл* абс. эфира, добавляют р-р 10 *г* NaOH, эфирный слой обрабатывают 300 *мл* 2 н. HCl и щелочью выделяют **VIIa,** выход 8%, т. пл. 256° (из бзл. и CH_3OH). Упариванием эфирного слоя выделяют **VIIIa,** выход 34%, т. пл. 218° (разл.; из бзл. и сп.); хлоргидрат, т. пл. 89° (разл.); нитрозопроизводное ($NaNO_2 + CH_3COOH$), спекается при 180°, т. пл. 192° (разл.; из CH_3OH-ацетона). Аналогично из 8 *г* метилового эфира **VI,** 12 *г* $(н\text{-}C_3H_7)_2NH$ и 12 *г* $FeCl_3$ получают **VIIб,** выход 4,5%, т. пл. 114°, и **VIIIб,** выход 36%, т. пл. 232°, а из 4,7 *г* индола, 15 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ и 13 *г* $FeCl_3$ — **VIIв,** выход 3%, т. пл. 220—221° (разл. из бзл. в присутствии Al_2O_3). В этих условиях **III** и $(C_2H_5)_2NH$ дают **IX,** выход 3%, т. пл. 239,5° (из бзл. в присутствии Al_2O_3). 0,4 *г* **V,** 6 *мл* лед. CH_3COOH и 6 *мл* HJ (*d* 1,7) кипятят 1,5 часа и отфильтровывают 0,46 *г* в-ва, р-р которого в 40 *мл* CH_3OH и конц. NH_4OH, дает **IX.** Все т-ры плавления испр. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 27024. Б. Д.

68854. Синтез некоторых замещенных индолил-3-масляных кислот. Буллок, Ханд (Synthesis of some substituted indole-3-butyric acids. Bullock Milton W., Hand John J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78,** № 22, 5854—5857 (англ.)

Методом Фишера из $RR'C_6H_3NHNH_2 \cdot HCl$ **(I)** и метилового **(II)** или этилового **(III)** эфиров 5-формилвалериановой к-ты (без выделения фенилгидразонов) синтезирован ряд замещ. в бензольном ядре индолил-3-масляных к-т **(IV).** Смесь 2 молей *о*-толуидина, 750 *мл* воды и 750 *мл* HCl (к-ты) диазотируют р-ром 2 молей $NaNO_2$ в 500 *мл* воды (при т-ре от —15 до —20°, 10 мин.) обрабатывают при 0° 4,05 моля $SnCl_2$ в 1 *л* HCl (к-ты) и оставляют на 12 час., получают **I** (R = H, R′ = 2-CH_3) **(Ia),** выход 56,5%, т. пл. 195° (разл.; из воды). Аналогично получают следующие **I** (указаны R, R′, выход в %, т. пл. в °C): H, 4-CH_3, 63, 155—160; 2-CH_3, 4-CH_3, 31,5—40, 182—184: 2-Cl, 4-Cl, 50,3, 193—194,5 (разл.); 2-CH_3, 3-Cl, 70, 239 (разл.); 2-CH_3, 4-Cl, 54,2, 201—202; 2-CH_3, 5-Cl, 75,5, 215—216 (разл.); 2-CH_3O, 5-Cl, 58,6, 192—193 (разл.). Р-р 1 моля *о*-хloранилина в 250 *мл* воды и 250 *мл* HCl (к-ты) диазотируют р-ром 1 моля $NaNO_2$ в 250 *мл* воды (при т-ре от —5 до —10°, 10 мин.), обрабатывают 1 час при 60—70° р-ром 5 молей Na_2SO_3, полученным при точной нейтр-ции SO_2 р-ром 5 молей NaOH в 1,5 *л* воды, подкисляют HCl (к-той) и нагревают 6 час. при $\sim$ 100°, получают **I** (R = H, R′ = 2-Cl), выход 50%, т. пл. 198—200° (разл.). Аналогично получают **Ia,** выход 13,3%, и **I** (R = H, R′ = 4-Cl), выход 67%, т. пл. 221,5—223° (разл.). Р-р 1 моля *м*-хлоранилина в 460 *мл* 6 н. HCl диазотируют р-ром 1 моля $NaNO_2$ в 150 *мл* воды при 0° и выливают при размешивании в р-р Na_2SO_3, полученный следующим образом. К р-ру 100 *г* NaOH в 1 *л* воды прибавляют 225 *г* $NaHSO_3$, охлаждают до 25°, прибавляют $NaHSO_3$ до pH 8 и еще 24 *г*. Смесь диазораствора с р-ром Na_2SO_3 нагревают 1 час при $\sim$ 100°, подкисляют на лакмус, нагревают еще 4 часа, обрабатывают углем и к фильтрату прибавляют 1 *л* HCl (к-ты), получают **I** (R = H, R′ = 3-Cl), выход 73,5%, т. пл. 245—246° (разл.). Синтез эфиров **IV** осуществлен следующими методами: А) к горячему р-ру 0,3 моля **I** и 0,3 моля **II** или **III** в 200 *мл* CH_3OH прибавляют смесь 30 *мл* H_2SO_4 и 70 *мл* CH_3OH, кипятят 3 часа, выливают в смесь воды и льда и извлекают эфиром; Б) к горячему р-ру 0,3 моля **I** в 300 *мл* CH_3OH прибавляют 0,3 моля **II,** кипятят несколько минут, отгоняют CH_3OH, остаток растворяют в CH_3OH и обесцвечивают углем; В) к горячему р-ру 0,3 моля **I** в 300 *мл* CH_3OH прибавляют 0,3 моля **II,** кипятят 30 мин., насыщают сухим HCl, кипятят 3 часа, оставляют на $\sim$ 12 час., выливают в смесь воды и льда и извлекают эфиром. Сложные эфиры омыляют и получают **IV.** Методом А получены метиловые эфиры следующих **IV** (указаны заместитель в бензольном ядре, выход в %, т. пл. в °C, выход к-ты в %, т. пл. к-ты в °C): —, 7,2, 72,5—73 (из водн. CH_3OH), —, —; 7-CH_3, 10, 112—112,5 (из циклогексана), колич., 154—155; 5-Cl, 13,5, 77,5—78 (из циклогексана), 92, 142,5—143; 4,6-Cl_2, 3,6, 94—98 (из циклогексана), 84, 125—130; 7-Cl, 16,8, 78—79 (из циклогексана), колич., 137—137,5; 5,7-Cl_2, 10,4, 107,5—108 (из CH_3OH), 99, 120—120,5; и этиловые эфиры следующих **IV:** —, 10,4, 39—40 (из циклогексана); 5-Cl, 18, 67 (из циклогексана); 4,6-Cl_2, 13, 85—86 (из сп.); 7-Cl, 23, 65 (из циклогексана). Методом Б получены метиловые эфиры следующих **IV** (указаны заместитель в бензольном ядре, выход в %, т. пл. в °C, выход к-ты в %, т. пл. к-ты в °C): 5,7-$(CH_3)_2$, 7,4, 97—98 (из бзл.-циклогексана), 94, 101—106; 6-Cl, 7-CH_3, 16,7, 141 (из CH_3OH), 96, 158. Методом В получены метиловые эфиры следующих **IV** (указаны заместитель в бензольном ядре, выход в %, т. пл. в °C, выход к-ты в %, т. пл. в °C): 5-CH_3, 4, 69 (из циклогексана), 79, 154—154,5; 4-Cl, 7-CH_3, 12,5, 111,5—112 (из бзл.-лигр.), колич., 121—122,5; 5-Cl, 7-CH_3, 13,7, 118,5—119 (из CH_3OH), 92, 114—114,5; 4-Cl, 7-CH_3O, 5,3, 158—158,5 (из сп.), 73, 247—249. Л. Яхонтов

68855. Образование озазонов при попытке синтезировать индолы методом Фишера. Кинсли, Плант (The formation of osazones during attempted Fischer indole syntheses. Kinsley D. A., Plant S. G. P.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4814—4817 (англ.)

Нагреванием *о*-нитрофенилгидразона (НФГ) дезоксибензоина **(I)** в CH_3COOH вместо ожидаемого 7-нитро-2,3-дифенилиндола **(II)** получен бензилди-*о*-нитрофенилгидразон **(III),** идентичный полученному встречным синтезом из бензила и *о*-нитрофенилгидразина **(IV).** Образование **III** объясняется взаимодействием **I** с **IV,** отщепившимся под действием к-ты от **I.** Наличие в маточном р-ре *о*-$NO_2C_6H_4NH_2$ **(V)** доказывает возможность восстановления **IV** до **V.** Авторы считают, что таутомерная форма **I** подвергается перегруппировке типа *о*-семидиновой, превращаясь в виниламин, *о*-$NO_2C_6H_4NHC(C_6H_5){=}C(C_6H_5)NH_2$, гидролиз которого приводит к образованию дезиламина, *о*-$NO_2C_6H_4$-$NHCH(C_6H_5)C(C_6H_5){=}O$, из которого с **IV** получается **III.** Аналогично НФГ **I,** НФГ аценафтенона **(VI)** превращается взаимодействием с **IV** в ди-*о*-нитрофенилгидразон (ДНФГ) аценафтенхинона **(VII),** не образуя соответствующего индола. Исследовано поведение в синтезе индолов по Фишеру НФГ инданона-2 **(VIII),** инданона-1 **(IX),** кумаранона **(X),** и 9-фенантрола **(XI).** 1,1 *г* НФГ **I,** 1,5 *г* **IV,** 20 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* конц. HCl кипятят 1,5 часа и получают **III,** выход 44%, т. пл. 260—263° (из анизола); из маточного р-ра выделяют 0,4 *г* **V.** Из 1 *г* **VI,** 3 *г* **IV,** 100 *мл* CH_3COOH и 20 *мл* конц. HCl 3,5-часовым кипячением получают ДНФГ **VII,** выход 0,7 *г,* т. пл. 299—301° (разл.; из анизола), из 0,9 *г* **VII** и 1,5 *г* **IV** через 50 мин. при 140 получают 0,9 *г* ДНФГ **VII.** 1 *г* НФГ **X** кипятят с 9 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* конц. HCl 40 мин., выделяют 0,5 *г*

7-нитрокумароно-(3′,2′-2,3)-индола, т. пл. 248—251° (из CH_3COOH). Из 0,6 *г* **VIII** и 0,7 *г* **IV** 15-минутным нагреванием при 120° получают 0,7 *г* НФГ **VIII**, т. пл. 173—176° (из бзл.); аналогично получен НФГ **IX**, т. пл. 212—214°. Кипятят 1,5 часа 0,6 *г* НФГ **VIII**, 10 *мл* CH_3COOH, 6 *мл* конц. HCl и получают 0,2 *г* 7-нитроиндено-(2′,3′-2,3)-индола, т. пл. 234—237° (из бзл.). 7 *г* **XI**, 15 *г* **IV**, 130 *мл* CH_3COOH и 100 *мл* конц. HCl кипятят 3 часа и получают 1,3 *г* НФГ фенантрахинона, т. пл. 247—249° (из C_5H_5N) и 0,9 *г* 7′-нитроиндоло-(2′,3′-9,10)-фенантрена, т. пл. 258—260° (хроматография на Al_2O_3; из C_5H_5N). Т. Краснова

68856. **Тринитробензольные аддукты производных индола. Ребсток, Уэллер, Селл** (Trinitrobenzene adducts of various indole compounds. Rebstock Theodore L., Weller Lowell E., Sell Harold), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1515—1516 (англ.)

Для идентификации микроколичеств различных индолов, ранее описанным методом (см. Redemann C. T. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2957), синтезированы новые желтые или оранжевые 1,3,5-тринитробензольные аддукты следующих в-в: индол-уксусной-3 к-ты (**I**) (перечисляются заместители в **I**, т. пл. аддукта в °C): 4-Cl, 209; 5-Cl, 202; 6-Cl, 160; 7-Cl, 182; 5,7-Cl_2, 155; 4,7-дихлор-2-метил, 232; аддукты производных и эфиров **I** (перечисляются в-во, т. пл. в °C): гидразид, 169; амид, 165; нитрил, 136; хлорангидрид, 88, *н*-гексиловый эфир, 91; *н*-гептиловый, 93; *н*-октиловый, 87; *н*-нониловый, 97; *н*-дециловый, 92; *н*-ундециловый, 102; *н*-додециловый, 97; *н*-тетрадециловый, 96; *н*-гексадециловый, 96. Получены также аддукты: тиосемикарбазона 3-индолальдегида, т. пл. 196°; 3-индолуксусногидроксамовой к-ты, т. пл. 144°; карбазола, т. пл. 195°; 1,3-диметилиндола, т. пл. 169; грамина, т. пл. 117°, и метилсульфата триметилскатиламмония, т. пл. 133°.

Б. Дубинин

68857. **О некоторых свойствах оснований Шиффа Ру-индолальдегидов. Родионов В. М., Веселовская Т. К.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 23, 25—30

При конденсации скатолиденметиламина (**I**), 1-метил-(**II**), или 2-метил-(**III**)-скатолиденметиламинов (синтезированных взаимодействием индол-3-альдегида (**IV**), 1-метил-(**V**) или 2-метил-(**VI**)-индол-3-альдегидов с CH_3NH_2) с малоновой к-той (**VII**) в C_6H_6 не получаются β-аминокислоты; **I** и **II** дают при этом скатолиден-(**VIII**) и 1-метилскатолиден-(**IX**)-малоновые к-ты; **III** — кислую соль с **VII**, т. пл. 154—154,5° (из абс. сп.). Смесь **IV**—**VI** с 10—15 молекулярным избытком р-ра CH_3NH_2 (285 *г/л*) оставляют на 24 часа и получают (указано в-во, выход в %, т. пл. в °C и т. пл. пикрата в °C): **I**, 85, 119—120 (разл.; из бзл.), 114—115 (разл.; из сп.); **II**, ~ 100, 56—57, 185—186 (разл.; из ацетона), или **III**, ~ 100, 151—152,5 (из бзл.), 245—247 (разл.; из $C_6H_5NO_2$). 5,8 *г* **I** в 40 *мл* C_6H_6 и 3,5 *г* **VII** нагревают 1 час при 60—70°, затем 1,5 часа при 100°, продукт отделяют и экстрагируют 10%-ным р-ром соды **VIII**, выход 41%, т. пл. 187—188° (из сп.). Аналогично из 1,3 *г* **II** в 13 *мл* C_6H_6 и 0,8 *г* **VI** (2 часа, 100°) получают **IX**, выход 49,8%, т. пл. 182—183° (из сп.). Д. Витковский

68858. **О взаимодействии альдегидов гетероциклического ряда и полициклических хинонов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы. Родионов В. М., Бланко Ф., Брагин С. В., Федорова А. М., Эршлер А. Б., Грязнов И. А.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 23, 13—20

Показано, что фурфурол (**I**) и N-метилкарбазол-3-альдегид (**II**) в присутствии CH_3COONH_4 вступают в р-цию Родионова с малоновой к-той (**III**), образуя, в первом случае β-(α-фурил)-β-аланин (**IV**), а во втором — β-(N-метилкарбазил-3)-β-аланин (**V**) и β-(N-метилкарбазил-3)-акриловую к-ту (**VI**). Конденсация **I** с **III** или ее эфиром не идет в присутствии спирт. р-ра NH_3, а из фурфурилиденметиламина (**VII**) в аналогичных условиях получается кислая соль метиламина с фурфурилиденмалоновой к-той (**VIII**) или фурфурилиденмалоновый эфир. **III** не конденсируется также в условиях р-ции Родионова с фенантренхиноном, антрахиноном, β-нафтохиноном или антроном. Фенилуксусная и сульфоуксусная к-ты и флуорен не конденсируются в C_6H_5CHO в спирт. р-ре NH_3, с C_6H_5CHO или гидробензамидом — в присутствии CH_3COONH_4 или с бензилиденбисацетамидом — в $(CH_3CO)_2O$. 15 *г* **VII**, 14,32 *г* **III**, 75 *мл* C_6H_6 и 10 *мл* метилгидратдиметиланилина нагревают 8 час. при 60—70°, отгоняют р-ритель, остаток извлекают горячей водой, р-р упаривают и получают **VIII**, выход 59,7%, т. пл. 138—139°. 15 *мл* **I**, 20 *г* **III**, 35 *г* CH_3COONH_4 и 50 *мл* спирта кипятят 9 час., приливают 0,5 *л* воды, осадок экстрагируют горячей водой, вытяжку извлекают эфиром и упаривают, или встряхивают с ионообменной смолой «CDB-3», которую промывают ацетоном, продукт вымывают водой и 5%-ной HCl, р-р упаривают и получают **IV**, выход 32%, т. пл. 205—206°; N-бензоат, т. пл. 179,5—180° (из воды); N-ацетат, т. пл. 171—172° (из ацетона). 26 *г* N-метилкарбазола, 26 *г* N-форманилида, 26 *г* $POCl_3$ и 60 *мл* толуола нагревают 6 час. при 100°, приливают 125 *мл* 30%-ного р-ра CH_3COONa, отгоняют с паром толуол, остаток нагревают с CH_3COOH, р-р разбавляют водой и извлекают эфиром **II**, выход 15 *г*, т. пл. 73—74° (из эф.). 4,2 *г* **II**, 2,4 *г* **III**, 3,56 *г* CH_3COONH_4 и 40 *мл* спирта нагревают 10 час. при 100°, отгоняют спирт, приливают при 80° 0,1 *л* горячей воды, продукт отделяют, извлекают горячим спиртом **VI**, выход 58%, т. пл. 226—228° (разл.), остаток кипятят со спиртом и отделяют **V**, выход 25%, т. пл. 232—234° (разл.). Д. В.

68859. **Синтезы с помощью нитрила акриловой кислоты. XXX. Некоторые 1-замещенные пирролидина и пиперидина. Терентьев А. П., Кост А. Н.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 262—263

С целью синтеза в-в с гипотенсивным действием из 1-диалкиламинопропиламинов и 1,4-дибромбутана (**I**) или 1,5-дибромпентана (**II**) получены 1-диалкиламинопропильные замещ. пирролидина и пиперидина. Кипятили 8 час. 9,5 *г* 1-(γ-аминопропил)-пиперидина (Терентьев, Кост, Ж. общ. химии, 1948, **18**, 510), 18 *г* **I**, 35 *мл* C_6H_6 и 11 *г* влажного K_2CO_3, смесь разлагают щелочью, перегоняют с водяным паром в HCl, дистиллат упаривают, разлагают щелочью, эфиром извлекают 1-(N-пирролидил)-3-(N-пиперидил)-пропан, т. кип. 131,5—132°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4830, d_4^{20} 0,9183; дипикрат, т. пл. 176,5° (из сп.); дийодметилат, т. пл. 305° (из сп.). Аналогично из 1-диэтиламино-3-аминопропана (**III**) и **I** получен 1-диэтиламино-3-(N-пирролидил)-пропан, выход 48%, т. кип. 74°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4577, d_4^{20} 0,8530; дипикрат, т. пл. 165,5° (из сп.), дийодметилат, т. пл. 272,5° (разл., из сп.); из **III** и **II** получен 1-диэтиламино-3-(N-пиперидил)-пропан, выход 62%, т. кип. 124°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4740; дипикрат, т. пл. 150°. Из 1,3-ди-(N-пиперидил)-пропана (**IV**) (Терентьев, Терентьева, Ж. общ. химии, 1942, **12**, 415) получен дийодметилат **IV**, т. пл. 300° (из сп.). Восстановлением β-дибутиламинопропионитрила Na в бутаноле получен 1-дибутиламино-3-аминопропан (**V**), выход 60%; из **V** и **II** синтезирован 1-дибутиламино-3-(N-пиперидил)-пропан, выход 56%, т. кип. 140°/1 *мм*, 167—168°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4610, d_4^{20} 0,8551; дипикрат, т. пл. 171—172 (из сп.). Цианэтилированием 2,4-диметилпиррола в диоксане действием акрилонитрила (4,5 часа, 40°) над катализатором Родионова синтезирован 2,4-диметил-1-(2-цианэтил)-пиррол (**VI**), выход 58%, т. кип. 152—153°/18 *мм*,

$n^{25}D$ 1,5048, d_4^{25} 0,9878. При гидрировании VI над скелетным Ni диамин выделить не удалось. Сообщение XXIX см. РЖХим, 1957, 37533. А. Кост

68860. **Алкилирование 3-пиколина.** Миллер, Левин (Alkylation of 3-picoline. Miller Alfred D., Levine Robert), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 168—170 (англ.)

3-пиколин (I) алкилируется по CH_3-группе галоидными алкилами в присутствии KNH_2 (мол. соотношения 2 : 1 : 2) в жидком NH_3. Установлен следующий порядок метилирования I: $LiNH_2 < NaNH_2 < KNH_2$ (для *н*-C_4H_9Br выходы 3-*н*-амилпиридина (II) соответственно 33,6; 58,8; 72,0%). В р-р KNH_2 (из 0,4 *г-атома* K и 350—400 *мл* жидкого NH_3) прибавляют 15 мин. 0,4 моля I, размешивают 2 часа, добавляют 20 мин. р-р 0,2 моля *н*-C_4H_9Br в равном объеме, размешивают 1 час, разлагают 0,41 моля сухого NH_4Cl и выделяют II, выход 72%, т. кип. 110—112°/20 *мм*; пикрат, т. пл. 78,8—79,2°, а также 15,5 *г* I и 1,8 *г* *н*-C_4H_9Br. Аналогично получены следующие 3-$C_5H_4NCH_2R$ из соответствующих RBr (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. пикрата в °C): C_2H_5, 49,6, 182—184/753, 99,8—100,4; $CH_2{=}CHCH_2$ (применен RCl), 13,7, 99, —102/25, 90,6—91; *н*-C_3H_7, 60,3, 75—76/7,5, 88—89; *изо*-C_3H_7, 61,1, 85,5—87,5/19, 111,6—112; *изо*-C_4H_9, 46, 107—108/20, 105—105,8; $(CH_3)_2NCH_2CH_2$ (применен RCl·HCl), 34,2, 101—103/4, 161,6—162,2 (дипикрат); циклопентил, 38,8, 149—151/35, 120,5—121,5; *н*-C_5H_{11}, 69,6, 128—129/20, 72,4—73,0; $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$, 56,3, 111—112/3, 141,6—142 (дипикрат). Б. Дубинин

68861. **Изучение производных 4-оксипиридинкарбоновой-3 кислоты. Хлоргидрат 4-хлорпиридинкарбоновой-3-кислоты.** Нантка-Намирский, Боярская-Далиг (Z badań nad pochodnymi kwasu 4-hydroksy-3-pirydynokarboksylowego. Chlorowodorek kwasu 4-chloro-3-pirydynokarboksylowego. Nantka-Namirski P., Bojarska-Dahlig H.), Roczn. chem., 1956, 30, № 2, 641—642 (польск.; рез. англ.)

Действием $SOCl_2$ на 4-оксипиридинкарбоновую-3 к-ту получен хлоргидрат 4-хлорпиридинкарбоновой-3 к-ты (I, к-та), т. пл. 200—201,5°. Констатировано, что атом хлора в I обменивается на амино-, гидразино- и алкоксигруппу. J. Wolf

68862. **Метилирование 3-аминопиридинов и получение 2-амино-3-метиламинопиридина и 2,3-диаминопиридина.** Кларк-Льюис, Томпсон (Methylation of 3-aminopyridines and preparation of 2-amino-3-methylaminopyridine and 2:3-diaminopyridine. Clark-Lewis J. W., Thompson M. J.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 442—446 (англ.)

Описаны новые, а также усовершенствованные методы получения 2-амино-3-метиламино- (I) и 2,3-диаминопиридина (II). Эти соединения, как считают авторы, целесообразнее получать из 3-амино- (III), чем из 2-аминопиридина. 35 *г* 3-бромпиридина, 45 *мл* 25—30%-ного водн. р-ра CH_3NH_2 и 2 *г* $CuSO_4$ нагревают 40 час. при 150°, разбавляют водой, фильтрат (150 *мл*) сильно подщелачивают и выделяют 3-метиламинопиридин (IV), выход 38%, т. кип. 96°/4 *мм*. 14,1 *г* III, 20 *мл* пиридина и 30 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (V) нагревают 2 часа при 100°, выливают в воду и отфильтровывают 3-*п*-толуолсульфамидопиридин (VI), выход 97%, т. пл. 191—192° (из сп.). 35 *г* VI и 40 *г* безводн. K_2CO_3 суспендируют в 650 *мл* ацетона, при кипячении прибавляют за 30 мин. 19 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 75 *мл* ацетона и кипятят еще 2 часа. Выделенный из упаренного фильтрата маслянистый 3-N-метил-*п*-толуолсульфамидопиридин (VII) нагревают 3 часа при ~ 100° с 60 *мл* 80%-ной H_2SO_4, разбавляют водой, подщелачивают NH_4OH (*d* 0,88) и извлекают эфиром IV, выход в пересчете на III 72%, т. кип. 110°/7 *мм* и 76°/3 *мм*. 14,1 *г* 2-хлор-3-аминопиридина (полученного хлорированием III, выход 60—70%, т. пл. 78—79°) нагревают 4 часа при ~ 100° с 22,5 *г* V и 25 *мл* безводн. пиридина, выливают в воду и отфильтровывают 2-хлор-3-*п*-толуолсульфамидопиридин, выход колич. (неочищ.), т. пл. 144—145° (из бзл.-C_6H_{14}). 30 *г* последнего метилируют, как указано при получении VII, и образовавшееся N-метильное производное, выход 63%, т. пл. 119° (из бзл.-C_6H_{14}) гидролизуют как при синтезе IV из VII; выход 2-хлор-3-метиламинопиридина 89%, т. кип. 144°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,5945, темнеет при хранении; N-ацетильное производное, т. пл. 85—86° (из C_6H_{14}); пикрат, т. пл. 123° (из воды). 250 *г* никотиновой к-ты (VIII) кипятят 3,5 часа с 1 *кг* очищ. $SOCl_2$, отгоняют избыток $SOCl_2$ в вакууме, приливают постепенно 0,5 *л* абс. спирта и кипятят 15 мин. Спирт отгоняют в вакууме, остаток разбавляют водой, подщелачивают Na_2CO_3 и извлекают этиловый эфир VIII, выход 90%, т. кип. 130°/40 *мм*, $n^{20}D$ 1,5020. 275 *г* последнего перемешивают при слабом нагревании с 100 *мл* 100%-ного NH_2NH_2 до образования гомог. р-ра и выпаривают досуха; выход гидразида VIII почти колич., т. пл. 156°. Гидразид растворяют в 350 *мл* 12 н. HCl и 200 *мл* воды, охлаждают до 5—10°, приливают за 1 час р-р 270 *г* $NaNO_2$ в 500 *мл* воды, перемешивают еще 1 час, приливают р-р 100 *г* Na_2CO_3 в 500 *мл* воды, отфильтровывают азид VIII, растворяют его в 500 *мл* C_6H_6, фильтрат извлекают C_6H_6, объединенные бензольные р-ры (1,5 *л*) высушивают и кипятят 9 час. с 500 *мл* абс. спирта. Из бензольного р-ра выделяют 3-карбэтоксиаминопиридин (IX), выход 67% (в пересчете на VIII), т. пл. 86—88°. Р-ры азида сильно раздражают кожу. 30 *г* IX обрабатывают смесью 60 *мл* 98—100%-ный H_2SO_4 и 60 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) и, после того, как первоначально бурно протекающая р-ция затихнет, нагревают 20 мин. при ~ 100°. Р-р выливают на лед и отфильтровывают 3-карбэтоксиамино-2-нитропиридин (X), выход 60%, т. пл. 82—83° (из водн. сп.). При нитровании больших кол-в IX р-ция может стать неконтролируемой. 3 *г* X восстанавливают в 100 *мл* CH_3OH над скелетным Ni-катализатором W7 при ~ 20°, фильтрат упаривают досуха, получают 2-амино-3-карбэтоксиаминопиридин, выход 65%, т. пл. 97,5° (из бзл.). При нагревании последнего (160—165°) до затвердевания расплава и затем еще в течение 15 мин. образуется 2′-оксиимидазоло-(4′,5′,2,3)-пиридин, выход 58%, т. пл. 265—266° (из воды). 60 *г* X метилируют $(CH_3)_2SO_4$, как указано при синтезе VII, и получают 3-(N-карбэтокси-N-метил)-амино-2-нитропиридин (XI), выход 93%, т. кип. 146°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,5238, который при каталитич. восстановлении в условиях, аналогичных указанным при восстановлении X, превращается в 2-амино-3-(N-карбэтокси-N-метил)-аминопиридин (XII), выход 82%, т. пл. 129—130° (из бзл.). XII сублимируется при 140—150° и после нагревания при 200° (15 мин.) циклизуется с образованием 2′-окси-1′-метилимидазоло-(4′,5′,2,3)-пиридина, выход 96%, т. пл. 201—202° (из бзл. и из воды с последующей возгонкой при 180°/12 *мм*). 29,7 *г* XI кипятят 1 час с р-ром 18,5 *г* KOH в 150 *мл* воды и 100 *мл* спирта, выдерживают при 0° и отфильтровывают 3-метиламино-2-нитропиридин, выход 64%, т. пл. 109—110° (из водн. сп.). 7 *г* этого амина восстанавливают в 100 *мл* CH_3OH над скелетным Ni-катализатором W7 при ~20° и получают I, выход 73%, т. кип. 138°/1 *мм* (перегонка в токе N_2), т. пл. 124—125° (из бзл.). I синтезируют также следующим образом: а) реакционную смесь, получаемую при восстановлении 11,5 *г* XI в 100 *мл* CH_3OH (см. выше), фильтруют, разбавляют водой, удаляют CH_3OH в вакууме, выкристаллизовавшийся XII кипятят 2 часа с 100 *мл* 10%-ного NaOH и извлекают I эфиром, выход 31% (в пересчете на XI); б) 8 *г* 2-хлор-3-метиламинопиридина нагревают (130°,

30 час.) в запаянной трубке с 40 *мл* NH_4OH (*d* 0,88), 20 *мл* воды и 1 *г* $CuSO_4$, выход I 54%, т. кип. 134°/1 *мм*. Р-р 22,5 *г* X в 200 *мл* 2,5 н. р-ра NaOH выдерживают 48 час. при 25° и отфильтровывают 2-нитро-3-аминопиридин, выход 86%, т. пл. 195—196° (из водн. сп.). 3 *г* последнего восстанавливают в 100 *мл* CH_3OH при ~ 20° над 3—4 *г* скелетного Ni-катализатора W7 и выделяют из фильтрата, приобретающего на воздухе интенсивную синюю окраску, II, выход 71%, т. пл. 113—114° (из бзл.). Г. Браз

68863. Производные пиридина с длинной цепью и их третичные имониевые соли. Фюрст, Диц (Langkettige Pyridinderivate und ihre tertiären Imoniumsalze. Fürst H., Dietz H. J.), J. prakt. Chem., 1956, 4, № 3, 147—160 (нем.)

Описан синтез 3-замещ. пиридинов RC=CHCH=CHN=CH (**Ia—ц**, где **а** R = OH, **б** *н*-C_3H_7O, **в** *изо*-C_3H_7O, **г** *н*-C_4H_9O, **д** *перв-изо*-C_4H_9O, **е** *изо*-$C_5H_{11}O$, **ж** *н*-$C_6H_{13}O$, **з** *н*-$C_8H_{17}O$, **и** *н*-$C_{12}H_{25}O$, **к** C_2H_5COO, **л** *н*-C_3H_7COO, **м** *изо*-C_4H_9COO, **н** $C_{11}H_{23}COO$, **о** $C_{17}H_{35}COO$, **п** SH, **р** *изо*-$C_5H_{11}S$, **с** *н*-$C_6H_{13}S$, **т** *н*-$C_8H_{17}S$, **у** *н*-$C_{12}H_{25}S$, **ф** *н*-$C_{16}H_{33}S$, **х** SO_3H, **ц** Br), а также третичных имониевых солей, полученных из I, содержащих длинную боковую цепь, и исследованы бактерицидные и фунгицидные свойства этих солей. При синтезе **Iб—з** действием галоидалкила на Na-соль **Ia** наряду с алкоксипроизводными образуются побочные продукты, представляющие собой вязкие масла, разлагающиеся при перегонке в вакууме; только при получении **Iи** такой побочный продукт представляет собой кристаллич. в-во, оказавшееся моногидратом гидроокиси N-додецил-3-оксипиридиния (II). Авторы предполагают, что образованию II (и аналогичных соединений) в данном случае предшествует образование соответствующего бетаина, который лишь затем при обработке присоединяет воду и переходит в II. На примере 2-йод-**Ia** показано, что при р-ции 2-замещ. **Ia** с галоидалкилами имеет место только О-алкилирование. Пиридин в присутствии Hg нагревают при 250—270° с большим избытком 20%-ного олеума и полученную Iх выделяют из реакционной смеси прибавлением CH_3OH при охлаждении. Для очистки водн. р-р Iх кипятят, обрабатывают H_2S и к упаренному фильтрату прибавляют CH_3OH; т. пл. Iх 350—352°. Для превращения в **Ia** р-р неочищ. Iх подщелачивают KOH, фильтруют от HgO, упаривают и фильтрат длительно кипятят; выход чистой К-соли Iх 60—68%. К 300 *г* KOH приливают 25 *мл* воды, нагревают до 190° и за 30—40 мин. присыпают 160 *г* порошкообразной К-соли Iх, затем нагревают 30 мин. при 210—220°, охлаждают, приливают воду, нейтрализуют HCl (к-той) и извлекают **Ia** эфиром, выход 70—84%, т. пл. 124—126° (из сп.-бзл.). К р-ру C_2H_5ONa (из 5,8 *г* Na и 150 *мл* абс. сп.) прибавляют 24 *г* **Ia**, затем 0,25 моля галоидалкила, кипятят 4 часа, удаляют из фильтрата спирт и либо отгоняют с паром алкоксипиридин (в случае **Iб—д**), либо выливают в воду и извлекают эфиром. Этим путем получены (указаны соединение, выход в %, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. пикрата в °С): **Iб**, 32, 95—96/15, —; **Iв**, 41, 82—83/12, 125—127; **Iг**, 20, 107—108/13, 97—99; **Iд**, 18, 115—116/25, —; **Iе**, 22, 114—116/12, 93—95; **Iж**, 15, 136—138/14, 81—83; **Iз**, 34, 164—168/13, 89—91; **Iи**, 24, 205—208/12, 98—100. К водн. р-ру, остающемуся после удаления из реакционной смеси **Iи**, приливают 40%-ный р-р NaOH до выделения маслянистого слоя, прибавляют кол-во воды, необходимое для растворения этого слоя, и при охлаждении (4°, 24 часа) выкристаллизовывают **II**, т. пл. 69—71° (из сп.-эф.). По отщеплении из II 2 молей воды (70°/0,002 *мм*) образуется в-во с т. пл. 71—73°, являющееся, по-видимому, соответствующим бетаином, которое легко присоединяет воду и вновь переходит в II. При действии HCl (к-ты) II превращается в хлористый N-*н*-додецил-3-оксипиридиний (III), полученный также нагреванием (165—170°, 36 час.) **Ia** (12 *г*) с *н*-$C_{12}H_{25}Cl$ (26 *г*) с последующим извлечением примесей эфиром, выход 53%, т. пл. моногидрата 71—75° (из этилацетата), т. пл. безводн. в-ва 103—104°. К р-ру C_2H_5ONa (из 1,25 *г* Na и 100 *мл* сп.) прибавляют 12 *г* 2-йод-**Ia**, затем 8,6 *г* *изо*-$C_5H_{11}Br$ и кипятят 6 час.; получают 2-йод-**Iе**, выход 61%, т. кип. 165—168°/9 *мм*. С целью синтеза ацильных производных к 24 *г* **Ia** приливают 100 *мл* соответствующего хлорангидрида, для завершения р-ции кипятят еще 2 часа, отгоняют избыток хлорангидрида, растворяют в ледяной воде, прибавляют эфир и нейтрализуют 2 н. р-ром NaOH. При получении **Iн—о** 25 *г* **Ia** и 30 *г* соответствующего хлорангидрида нагревают 3 часа при 135°, реакционную смесь измельчают, смешивают с небольшим кол-вом эфира, отфильтровывают **Ia** и из фильтрата выделяют полученное в-во. Ниже указаны синтезированные таким образом соединения, выход в % и т. кип. в °С/*мм*: **Iк**, 85, 100—102/12; **Iл**, 78, 118—120/12; **Iм**, 83, 124—126/13; **Iн**, 76, 209—212/12; **Iо**, 32, — (т. пл. 49—51°). **Iц** получен по описанному ранее методу (Mayer — Bode H., Ber., 1937, 69, 1535), выход 30%, т. кип. 170—176°, наряду с 3,5-дибромпиридином, выход 24%, т. пл. 109—112°. **Iц** нагревают (175—180°, 20 час.) с р-ром KSH в гликоле в присутствии Cu, получают **Iп**, выход 50% (неочищ.), т. пл. 73—76° (из бзл.); **Iп** синтезируют также восстановлением хлоргидрата пиридил-3-сульфохлорида действием $SnCl_2$ в конц. HCl, выход 33—40%. К р-ру C_2H_5ONa (из 3,5 *г* Na и 100 *мл* абс. сп.) прибавляют 16,5 *г* **Iп**, затем 0,15 моля соответствующего алкилбромида и кипятят 3 часа. Этим путем получены (указаны соединение, выход в %, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. пикрата в °С): **Iр**, 88, 138—140/12, 101—103; **Iс**, 83 (из $C_6H_{13}Cl$), 160—163/13, 95—98; **Iт**, 75, 162—166/7, 86—89; **Iу** (из $C_{12}H_{25}Cl$), 69, 211—215/8 (т. пл. 22°), 92—94; **Iф**, 64, — (т. пл. 36—37°), 102—103. 3-алкокси-, 3-ацилоксипиридин или 3-алкилпиридилсульфид смешивают с эквимолярным кол-вом $(CH_3)_2SO_4$ или *n*-$CH_3C_6H_4SO_2OCH_3$ и после замедления самопроизвольно начинающейся р-ции нагревают еще 2 часа при 110°. В некоторых случаях р-цию проводят в толуоле, по отгонке которого вязкий остаток промывают эфиром. Выход N-метилметосульфатов (МС) и N-метил-*n*-толуолсульфонатов (ТС) почти колич. Для очистки в-ва перекристаллизовывают из этилили бутилацетата. Получены МС следующих соединений (указаны исходный I, т. пл. в °С (расплав мутный; в скобках указана т-ра, при которой расплав становится прозрачным), фенольный коэф. (ФК), вычисленный по данным определения бактерицидного действия на *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*, конц-ия в %, при которой р-р в-ва угнетает прорастание спор *Aspergillus niger* (К)): **Iз**, —, 36, 40, 0,1—0,5; **Iи**, 77—79 (259—264°, разл.), 180, 67, 0,01—0,05; **Iу**, 88—90 (261—265°, разл.), 360, 50, 0,01—0,05; **Iф**, 100—103, 360, 14, 0,1—0,5; **Iн**, 68—70, 23, 20, 0,1—0,5; **Iо**, 75—77, —, —, —. Получены ТС (обозначения те же, что и выше): **Iз**, 70—73, 9, 7, 0,1—05; **Iи**, 85—86 (132—135°), 180, 200, 0,01—0,05; **Iт**, 84—86, 9, 10, 0,1—0,5; **Iу**, 82—83 (130—134°), 154, 72, 0,005—0,01. Кроме того, приведены ФК III (36, 20), ФК гидрамона, служившего стандартом (180, 250), и в-ва С4 (125, 200), а также К III (0,01—0,05%) и $(CH_3)_2NCSSNa$ (0,01—0,05%). При потенциометрич. титровании 0,5%-ных р-ров МС pH оказалось равным 2,1—2,75, pH таких же р-ров ТС 5,3—6,1. Г. Браз

68864. Производные пирона, пиридона и пиридина. VI. Синтез новых веществ типа лобелана. Г е б к и Я., К е й г а И., Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 2, 489—496 (рез. нем.)

См. РЖХим, 1957, 34393.

68865. Действие N-окиси пиридина и N-окисей пиколинов на 2-бромпиридин. Окислительное бромирование бромгидратом N-окиси пиридина. Р а м и р е с, О с т в а л ь д е н (The action of pyridine N-oxide and of the picoline N-oxides on 2-bromopyridine. Oxidative brominations with pyridine N-oxide hydrobromide. R a m i r e z F a u s t o, O s t w a l d e n P. v o n), Chemistry and Industry, 1957, № 2, 46 (англ.)

При взаимодействии 2-бромпиридина (I) с N-окисью пиридина (II) при 100° после индукционного периода (~ 2 час.) наступает бурная р-ция, сопровождающаяся подъемом т-ры до 250°, и в результате образуются пиридин, N-(пиридил-2′)-пиридон-2 (III) и 3-бром-III (IV), т. пл. 129°. Прибавление HBr (к-ты) активирует I и при нагревании бромгидрата I с II до ~ 100° р-ция наступает без заметного индукционного периода; в этих условиях помимо IV получаются также 3,5-дибром-III (V), т. пл. 158°, и 2,5-дибромпиридон-2, т. пл. 207°. Образование IV и V вызывается окислительным бромированием III, наступающим в результате взаимодействия II и HBr. Бромгидрат II реагирует с III при 200° и дает преимущественно IV, пиридин и немного V. Р-ция между I и II протекает более умеренно в толуоле в присутствии HBr (к-ты) в качестве инициатора; в этом случае продукты бромирования почти не образуются и III может быть получен с удовлетворительным выходом. Указанным путем синтезированы из 3-метил-II — 5′метил-III, т. пл. 94°, и 5-′-метил-IV, т. пл. 152°; из 4-метил-II — 4′-метил-III, т. пл. 114°, и из 2-метил-II — 6′-метил-III, т. пл. 42°. Для сравнения 4′-, 5′-, 6′-, а также 3′-метил-III синтезированы из пиридона-2 и соответствующих 2-бромпиколинов. Строение V подтверждено тем, что то же соединение получено при действии 2 молей Br_2 на III в CH_3COOH; при действии 1 моля Br_2 на III в CH_3COOH с выходом > 90% получен IV. 5-бром-III, синтезированный из I и 5-бромпиридона-2, в отличие от IV плавится при 134°. N-окись 2,6-диметилпиридина не реагирует с I. Г. Браз

68866. Ароматическая циклодегидратация. XXXI. Новые полициклические ароматические системы, содержащие хинолизиниевое ядро. Б р а д ш е р, Б и в е р с (Aromatic cyclodehydration. XXXI. New polycyclic aromatic systems containing the quinolizinium nucleus. B r a d s h e r C. K., B e a v e r s L e o E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2459-2462 (англ.)

Используя ранее описанные (см. сообщение XXX, РЖХим, 1956, 46974) методы синтеза бензологов хинолизиния, получены соединения, содержащие хинолизиниевое ядро, конденсированное с нафталином или фенантреном. К охлажд. р-ру α-$LiC_{10}H_7$ (из 52 *г* α-бромнафталина) в эфире прибавляют за 1 час 40 *г* пиридина в 65 *мл* безводн. эфира, размешивают 5 час., разлагают водой, отделяют эфирный слой, добавляют к нему 40 *мл* $C_6H_5NO_2$, высушивают, отгоняют до 150° в парах, кипятят 1,5 часа, осаждают эфиром, фильтрат извлекают 10%-ной HCl, вытяжку подщелачивают NH_4OH и извлекают эфиром, получают 2-(1-нафтил)-пиридин (I), выход 34%, т. кип. 161—164°/1 *мм*; пикрат, т. пл. 199,5°. Смесь 0,5 *г* I и 0,5 *г* бромацетона (II) выдерживают 5 дней, растворяют в воде, обрабатывают углем и фильтрат упаривают при 80° в вакууме; получают неочищ. бромистый 1-ацетонил-2-(1-нафтил)-пиридиний (III); пикрат, т. пл. 172—173° (из сп.). Смесь неочищ. III (из 0,5 *г* I) и 15 *мл* 48%-ной HBr нагревают до кипения, отгоняют в токе N_2 1 *мл* р-ра, кипятят 7,5 часа и упаривают при 80° в вакууме, получают бромистый 7-метилнафто-[1,2-a]-хинолизиний (IV), выход 54%, т. разл. ~ 347° (из сп.); перхлорат (IVa), т. пл. > 340° (из ацетона); пикрат, т. пл. 253,5—254° (разл.; из ацетона). Из 1 *г* I и 1 *г* бромистого фенацила получают, как указано для III (стояние в течение 2 месяцев), неочищ. бромистый 1-фенацил-2-(1-нафтил)-пиридиний (V); пикрат, т. пл. 160—161° (из сп.). Из V аналогично указанному для IV (кипячение в течение 41 часа) получают бромистый 7-фенилнафто-[1,2-a]-хинолизиний, выход 81,5%, т. пл. 274—276° (разл.; из сп.); перхлорат (VI), т. пл. 267—268° (разл.; из ацетона); пикрат, т. разл. 227—228° (из ацетона). Смесь 5 *г* 1-фенилизохинолина, 5 *г* II и 25 *мл* ацетона кипятят 30 мин. и оставляют на 2 дня, получают бромистый 1-фенил-2-ацетонилизохинолиний (VII), выход 92%, т. пл. 226—228° (разл.; из сп.); пикрат, т. пл. 187—188,3° (из сп.). Смесь 4,8 *г* 6-фенилфенантридина, 15 *мл* безводн. ацетона и 10 *г* II кипятят 144 часа, получают бромистый N-ацетонил-6-фенилфенантридиний (VIII), выход 81%, т. разл. ~ 220°; пикрат, т. пл. 218,5—219° (разл.; из сп.). Попытка циклизации VII и VIII в присутствии HBr (к-ты) не привела к положительному результату. Смесь 1 *г* пиридинальдегида-2 (IX) и 2,1 *г* α-бромметилнафталина нагревают до растворения, оставляют на 8 дней, растворяют в горячем спирте, упаривают до 14 *мл* и обрабатывают эфиром, получают бромистый N-(α-нафтилметил)-пиридинийальдегид-2 (X), выход 2,12 *г*, т. пл. 127,5—128° (разл.; из сп.). Смесь 1,47 *г* X и 20 *мл* 48%-ной HBr кипятят 3 часа в атмосфере N_2; после обычной обработки получают бромистый бензо-[h]-акридизиний, выход 52%, т. пл. 308—309° (моногидрат; разл.; из сп.); перхлорат (XI), т. пл. 291—292° (разл.; из ацетона); пикрат, т. пл. 232° (разл.; из ацетона). Смесь 0,5 *г* IX, 1,1 *г* 2-бромметилнафталина и 2 *мл* C_6H_6 выдерживают 3 недели, декантируют C_6H_6 и остаток кипятят с 21 *мл* 48%-ной HBr (3 часа, в атмосфере N_2); получают бромистый бензо-[j]-акридизиний, выход 72%, т. пл. 302—303° (моногидрат; разл.; из воды); перхлорат (XII), т. пл. 268—270° (разл.; из ацетона); пикрат, т. пл. 259—260° (разл.; из ацетона). Смесь 0,5 *г* IX, 1 *г* 9-бромметилфенантрена и 2 *мл* ацетона оставляют на 9 дней, декантируют, удаляют в вакууме ацетон, остаток растворяют в 10 *мл* 48%-ной HBr, обрабатывают C_6H_6, кислый р-р фильтруют, осадок на фильтре промывают 10 *мл* HBr (к-та), из объединенного кислого р-ра отгоняют в токе N_2 остаток C_6H_6, кипятят 2 часа в атмосфере N_2, разбавляют, фильтруют и упаривают в вакууме, получают бромистый дибензо-[h,j]-акридизиний, выход 24,5%, т. разл. ~ 328° (из воды); перхлорат (XIII), т. разл. ~327° (из ацетона); пикрат, т. пл. 336° (разл.; из ацетона). Приведены УФ-спектры IVa, VI, XI, XII и XIII. Л. Влэдуц

68867. Синтез производных 1,3,4,6,11,11a-гексагидро-2H-бензо-[b]-хинолизина. Т а н и, И с и б а с и (1, 3, 4, 6, 11, 11a-Hexahydro-2H-benzo [b] quinolizine 誘導體の合成．谷千秋，石橋健一）, 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 9, 1064—1067 (японск.; рез. англ.)

Описан синтез 8,9-метилендиокси-(I) и 8,9-диметокси-1,3,4,6,11,11a-гексагидро - 2H-бензо-[b]-хинолизина (II), исходя из пиколиновой к-ты (III) и пипероналя (IV) или III и вератрового альдегида (V). Конденсацией III с IV получен 3′,4′-метилендиоксифенил-2-пиридилкарбинол (VI), т. пл. 72°; пикрат, т. пл. 164—165°; производное C_6H_5CSN, т. пл. 149—150°. Аналогично из III и V получен 3′,4′-диметоксифенил-2-пиперидилкарбинол (VII), т. пл. 90—91°; пикрат, т. пл. 139—140°. VI окислен $KMnO_4$ до 3′,4′-метилендиоксифенил-2-пиридилкетона, т. пл. 141—142°; пикрат, т. пл. 180°; семикарбазон, т. пл. 176—177°, который восстановлен до

2-(3′,4′-метилендиоксибензил)-пиперидина (VIII). Аналогично из VII получены 3′,4′-диметоксифенил-2-пиридилкетон, т. пл. 94—95°; семикарбазон, т. пл. 219—220°, и 2-(3′,4′-диметоксибензил)-пиперидин (IX); пикрат, т. пл. 216—217° (разл.). Формилирование VIII HCOOH, циклизация N-формильного производного с $POCl_3$ и восстановление продукта циклизации Zn и HCl (к-те) приводят к I, т. пл. 135—136°; пикрат, т. пл. 164—165° (разл.); йодметилат, т. пл. 293—294 (разл.); N-метилроданид, т .пл. 190—192°. Аналогично IX превращен в II, т. пл. 101—102°; пикрат, т. пл. 209—210° (разл.); пикролонат, т. пл. 230°; йодметилат, т. пл. 251—252°; метилсульфометилат, т. пл. 263°; N-метилроданид, т. пл. 182—183°. Л. Яхонтов

68868. Окисление перманганатом 2,4-диоксихинолина и его производных. Стефанович, Прекайский, Михайлович (L'oxydation permanganique de la 2.4-dihydroxyquinoléine et de ses dérivés. Stefanović Gjorgje, Prekajski Petar, Mihailovic Mihailo Lj.), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 4, 475—477 (франц.)

При окислении перманганатом 2,4-диоксихинолина (I) образуется не 2,4-диоксипиридиндикарбоновая-5,6, к-та, как сообщалось ранее (Meyer A., Heimann P., C. r. Acad. sci., 1936, 203, 264), а *о*-$HOOCC_6H_4NHCOCOOH$ (II). К суспензии I в воде при размешивании и 70° медленно прибавляют 3%-ный р-р $KMnO_4$ и выделяют из фильтрата II; выход II при кол-ве $KMnO_4$, эквивалентном 5 атомам O на 1 моль I, составляет 40%, т. пл. 203—204° (разл.; из воды после предварительного переосаждения из р-ра соды). Диметиловый эфир, полученный действием CH_2N_2 на II, т. пл. 151,5°. При окислении метилового эфира 2,4-диоксихинолинкарбоновой-3 к-ты в аналогичных условиях (кол-во $KMnO_4$, эквивалентное 7 атомам O) также получена II, выход 55%. Г. Браз

68869. Новый способ синтеза 2-арил-4-оксихинолинов. Стаскун (A new synthesis of 2-aryl-4-hydroxyquinolines. Staskun B.), J. S. Afric. Chem. Inst., 1956, 9, № 2, 89—91 (англ.)

Показано, что α-замещ. производные β-аминокротоновых эфиров $ArN{=}C(Ar')C(COOR){=}C(NH_2)CH_3$ (I), получаемые взаимодействием диарилиминхлоридов с $CH_3C(NH_2){=}CHCOOR$ (II), при нагревании до 250—260° почти количественно превращаются в соответствующие замещ. 4-оксихинолина (III). В качестве побочного продукта р-ции образуется CH_3CN. При р-ции с $POCl_3$ из III получены их 4-хлораналоги (IV). Взаимодействием эквимолекулярных кол-в II ($R = CH_3$) и диарилиминхлоридов в $CHCl_3$ (0—4°, 3—5 дней) синтезированы следующие I с $R = CH_3$ (указаны Ar, Ar′, т. пл. в °C (из разб. сп.)): C_6H_5, 2-$CH_3C_6H_4$, 126—127; C_6H_5, 4-$CH_3C_6H_4$, 182—183; C_6H_5, α-$C_{10}H_7$, 147—148. В 30 *мл* вазелинового масла, нагретого до 250—260°, быстро вносят 2 *г* I и выдерживают при 250—260° 15 мин.; по охлаждении до ~20° реакционную смесь обрабатывают равным объемом сухого эфира, фильтруют и осадок промывают эфиром; полученные таким образом III очищают кристаллизацией из спирта или растворяют при кипячении в 1%-ном р-ре NaOH, фильтруют и осаждают разб. CH_3COOH. Смесь 0,5—1 *г* неочищ. III и 5—10 *мл* $POCl_3$ кипятят 20 мин., выливают на лед и подщелачивают; полученные таким образом IV очищают кристаллизацией из водн. спирта. Описанным способом из I ($R = CH_3$ или C_2H_5) синтезированы следующие III и IV (указаны заместители в III и IV, выход III в %, т. пл. III в °C, т. пл. IV в °C): 2-C_6H_5, 81—83, 252—253, 64—65; 2-C_6H_5-8-CH_3, 81—84, 226—228, 84—85; 2-C_6H_5-6-CH_3O, 84, 308—310, 111—112; 2-C_6H_5-6,8-$(CH_3)_2$, 80, 228—230, 82—83; 2-(*о*-$CH_3C_6H_4$), 82, 214—215, 67—68; 2-(*п*-$CH_3C_6H_4$), 85, 295—296, 79—80; 2-α-$C_{10}H_7$, 80, 294—296, 120—121. А. Т.

68870. Некоторые бромзамещенные производные 8-оксихинолина. Эрвинг, Пиннингтон (Some bromine-substituted derivatives of 8-hydroxyquinoline. Irving H., Pinnington A. R.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 290—295 (англ.)

В связи с изучением свойств 8-оксихинолина (I) и его производных синтезированы новые бромзамещ. I. Полученные соединения образуют с различными металлами нерастворимые комплексы и дают со следами Fe^{3+} темно-зеленую окраску. 0,62 *г* 8-амино-3-бромхинолина нагревают в запаянной трубке с 1,6 *мл* 98%-ной H_2SO_4 и 1,1 *мл* воды (220°, 8 час.), выливают в воду, слегка подщелачивают р-р и затем слабо подкисляют CH_3COOH. Выделившийся 3-бром-I (II) перегоняют с паром; выход 62%, т. пл. 111° (из водн. сп. с последующей возгонкой в вакууме). К 0,6 *г* II в 2 *мл* 50%-ной HBr и 10 *мл* воды приливают небольшой избыток 0,0166 *М* р-ра KBr-$KBrO_3$, избыток оттитровывают после прибавления KJ 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, р-р нейтрализуют и отделяют 3,5,7-трибром-I, т. пл. 170° (из водн. сп. с последующей возгонкой в вакууме). 0,34 *г* II метилируют 0,46 *г* $(CH_3)_2SO_4$, получают 3-бром-8-метоксихинолин, т. пл. 83—84° (из водн. сп. с последующей возгонкой в вакууме); пикрат, т. пл. 173—174° (из сп.). 9 *г* анила, синтезированного из *о*-анизидина и $C_2H_5OCOCOCH_2COOC_2H_5$, кипятят 10 мин. с 30 *г* дифенила, охлаждают до 100°, извлекают кипящей 2 н. HCl и из вытяжки выделяют 3,1 *г* 4-окси-8-метоксихинальдиновой к-ты (III), т. пл. 259° (из воды). Этерификацией 1,7 *г* III по методу Фишера — Шпейера получают 1,3 *г* этилового эфира III, т. пл. 107—108° (из петр. эф.). 2 *г* III нагревают с 15 *мл* $POBr_3$ при 100° до образования р-ра и затем еще 1 час, выливают на смесь льда и воды, оставляют на 12 час., отфильтровывают выделившийся осадок от водн. р-ра (р-р А) и извлекают 250 *мл* кипящей воды (р-р Б). Нерастворимый остаток — 4-бром-8-метоксихинальдиновая к-та (IV), выход 1,2 *г* (неочищ.), т. пл. 134—135° (из водн. диоксана и из диоксана-петр. эф.). Из объединенных р-ров А и Б после упаривания выделяется 0,25 *г* 4-бром-8-оксихинальдиновой к-ты (V), которую очищают переосаждением из 2 н. NaOH, т. пл. 199—200° (разл., из воды или водн. диоксана). После перекристаллизации из водн. спирта т-ра плавления IV и V понижается на 5—15°. 0,5 *г* ксантуреновой к-ты нагревают 2 часа на водяной бане с 10 *г* $POBr_3$, выливают на лед и нейтрализуют; получают 0,4 *г* неочищ. V. 0,45 *г* IV нагревают 10 мин. при 230° с 10 *г* дифенила, извлекают 2 н. HCl, вытяжку нейтрализуют и выделившееся в-во переосаждают из 2 н. H_2SO_4; получают 0,23 *г* 4-бром-8-метоксихинолина (VI), т. пл. 86—87° (из водн. сп. с последующей возгонкой в вакууме); пикрат, т. пл. 248° (из сп.). 0,12 *г* VI кипятят 6 час. с 10 *мл* свежеперегнанной 48%-ной HBr, выливают в воду, оставляют на ~12 час., нейтрализуют и выделившийся 4-бром-I перегоняют с паром; выход 0,06 *г* т. пл. 134—135° (из водн. сп. с последующей возгонкой в вакууме). 10,3 *г* ди-(4-бром-2-метоксифенил)-мочевины, полученной по герм. пат. 523437 (Friedländer, 1930, 1, 460), т. пл. 260—261° (из водн. ацетона), кипятят 4 часа с 75 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 20 *г* свежесплавленого CH_3COONa, выливают в воду и отделяют 11,7 *г* неочищ. N,N-диацетил-4-бром-2-метоксианилина, т. пл. 96° (из водн. сп. или петр. эф.). 6,7 *г* последнего кипятят 1 час со спирт. р-ром HCl, нейтрализуют и отгоняют с паром 4-бром-2-метоксианилин (VII), выход 3,7 *г*, т. пл. 60—61° (из водн. сп. с последующей перегонкой с паром). 6,7 *г* VII, 4,6 *г* As_2O_5, 9,5 *г* глицерина и 13,2 *г* 98%-ной H_2SO_4 нагревают при 160—170° до начала бурной р-ции, по окончании которой выдерживают 5 час. при 140—150°. Затем выливают в воду, нейтрализуют и отгоняют с паром; нелетучий остаток пред-

ставляет собой 6-бром-8-метоксихинолин (**VIII**), т. кип. 70—80°/24—28 *мм*, сесквигидрат, т. пл. 49—51° (из водн. сп.), пикрат, т. пл. 210° (из бзл.-сп.). Тесную смесь 0,6 *г* **VIII** и 1,5 *г* $AlBr_3$ осторожно нагревают до 120°, выдерживают 4 часа при 140° и извлекают кипящей 2 н. HCl. К фильтрату прибавляют NaOH и затем $KHCO_3$ до начала выделения осадка, приливают 2 н. HCl до получения прозрачного р-ра и р-ром $CuSO_4$ осаждают 6-бром-I (**IX**) в виде Cu-комплекса. **IX** выделяют из комплекса действием H_2S и перегоняют с паром, выход 0,26 *г*, т. пл. 138—139° (из водн. сп. с последующей возгонкой в вакууме). Р-р **IX** в 2 н. HCl обрабатывают стандартной смесью KBr-$KBrO_3$ и разбавляют водой; получают 0,8 *г* 5,6,7-трибром-I, т. пл. 192° (из водн. сп.). Г. Браз

68871. Бромирование 8-метоксихинальдина. Эрвинг, Пиннингтон (The bromination of 8-methoxyquinaldine. Irving H., Pinnington A. R.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 285—290 (англ.)

Бромирование 8-метоксихинальдина (**I**) в зависимости от условий приводит к получению 5-бром-I (**II**) или тетрабром-I, оказавшегося 5-бром-8-метокси-2-трибромметилхинолином (**III**). При действии $AlBr_3$ **II** превращается в 5-бром-8-оксихинальдин (**IV**). 5-бром-8-метоксихинолин (**V**) при кипячении с HBr (к-той) образует смесь в-в, содержащую 5,7-дибром-8-оксихинолин (**VI**) и в меньшем количестве 5-бром-8-оксихинолин (**VII**) и 8-оксихинолин (**VIII**). В отличие от этого **V** не изменяется при нагревании в течение нескольких часов с р-ром CH_3ONa в CH_3OH при 120°. К р-ру 0,1 моля **I** и 50 *г* безводн. CH_3COONa в 150 *мл* лед. CH_3COOH при 80° приливают за 30 мин. р-р 0,4 моля Br_2 в 150 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают еще 10 мин. и выделившийся осадок извлекают горячим C_6H_6; выход **III** 45% (неочищ.), т. пл. 202° (разл.; из бзл.). 2 *г* **III** кипятят 20—30 час. с 320 *мл* 20%-ной H_2SO_4; твердый остаток отделяют и кипятят 6 час. с 60 *мл* свежей 20%-ной H_2SO_4. К объединенным р-рам прибавляют конц. р-р NaOH до почти нейтр. р-ции и отфильтровывают 5-бром-8-метоксихинолинкарбоновую-2 к-ту (**IX**), т. пл. 170—171° (из бзл.). После кипячения (2 часа) 84 *г* **III** в 70 *мл* диоксана с 8,4 *г* $AgNO_3$ в 2,5 *мл* воды **IX** выделяют из упаренного фильтрата с выходом 85%. Р-р **IX** в водн. CH_3COOH не дает осадка при прибавлении водн. р-ра $CuSO_4$. 1,6 *г* **IX** кипятят 5 мин. с 30 *г* дифенила и извлекают кипящей 2 н. HCl; после нейтр-ции вытяжки выделяется **V**, выход 80%, т. пл. 88° (из водн. сп. и из петр. эф. с последующей возгонкой в вакууме); пикрат, т. пл. 197—198° (из сп.). 1,81 *г* **V** кипятят 6 час. с 20 *мл* 50%-ной HBr, выливают в 60 *мл* воды, нейтрализуют, выделившийся осадок растворяют в 65 *мл* горячего спирта и прибавляют 130 *мл* горячей воды; получают 1,09 *г* **VI** (неочищ.), т. пл. 198° (из водн. сп. после предварительного переосаждения из 10 н. HCl). Из первоначального водно-спирт. маточного р-ра выделяют **VII**, т. пл. 123—124° (из воды и из водн. сп.), и **VIII**, т. пл. 72—75°. К р-ру 0,05 моля **I** и 25 *г* свежеплавленого CH_3COONa в 50 *мл* лед. CH_3COOH при 15—20° прибавляют за 30 мин. 0,05 моля Br_2 в 25 *мл* лед. CH_3COOH, перемешивают еще 2 часа, оставляют на ~12 час. и выливают в 1 *л* воды. Из выделившегося после нейтр-ции смолистого осадка отгоняют с паром (14 час.) **II**, который затем перегоняют в вакууме, выход 44%, т. пл. 114° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 238° (из сп.). **II** получают из **IV** с выходом 70%. К р-ру 0,05 моля **II** и 4 *г* свежеплавленого CH_3COONa в 30 *мл* лед. CH_3COOH, нагретому до ~100°, порциями по 1 *мл* приливают р-р 0,015 моля Br_2 в 10 *мл* лед. CH_3COOH; получают **III**, выход 94%. 2,8 *г* **II** и 9,2 *г* $AlBr_3$ нагревают 4,5 часа при 160°, реакционную смесь кипятят 1 час с 5 *мл* 50%-ной HBr, разб. 50 *мл* воды, фильтрат нейтрализуют, отгоняют с паром **IV** и переосаждают его из р-ра в 2 н. NaOH; выход 0,88 *г*, т. пл. 67° (из водн. сп. с последующей возгонкой в вакууме). 0,8 *г* **IV** растворяют в 10 *мл* 6 н. HBr, количественно титруют стандартным р-ром KBr-$KBrO_3$, нейтрализуют и отгоняют с паром 5,7-дибром-8-оксихинальдин, выход 81%, т. пл. 125° (из водн. сп. с последующей возгонкой в вакууме). 20 *г* 4-бром-2-нитрофенола (**X**) в 100 *мл* спирта восстанавливают при ~20° над скелетным Ni; выход 2-амино-4-бромфенола 78%, т. пл. 134—135° (из воды), темнеет при хранении. 0,15 моля последнего, 3 *г* As_2O_5 и 100 *мл* конц. HCl нагревают при 120° (т-ра бани), прибавляют за 5 мин. 0,18 моля $CH_3CH{=}CHCHO$ и нагревают еще 15 мин. Летучие примеси отгоняют с паром, остаток нейтрализуют и отгоняют с паром полученный **IV**, выход 37%. 10 *г* **X**, 20 *мл* лед. CH_3COOH, 20 *мл* глицерина и 20 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 6 час., р-р нейтрализуют и отгоняют с паром **VII**, выход 0,8 *г*. 0,05 моля хлоргидрата 5-амино-8-оксихинолина диазотируют в 20 *мл* конц. HBr и 50 *мл* воды и прибавляют к кипящему р-ру CuBr (из 0,06 моля NaBr $2H_2O$, 0,125 моля $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 1 *г* медной стружки, 14 *мл* конц. H_2SO_4 и 50 *мл* воды); кипятят 30 мин., насыщают H_2S и из нейтрализованного фильтрата отгоняют с паром **VII**, выход 36%. **VII** в 1%-ном р-ре NaOH метилируют $(CH_3)_2SO_4$; выход **V** 65%, т. пл. 88° (из петр. эф. с последующей возгонкой в вакууме); йодметилат последнего получают в CH_3OH при 80° (1 час), т. пл. 187—188° (из воды). Г. Браз

68872. Синтез замещенных хинолил-4-карбинолов. Делаби, Цацас, Лузинки (Synthèse de quinolyl-4 carbinols substitués. Delaby Raymond, Tsatsas Georges, Lusinchi Xavier), C. r. Acad. sci., 1956, 243, № 25, 2082—2084 (франц.)

Действием $LiAlH_4$ (**I**) замещ. в положении 2 эфиры хинолинкарбоновой-4 к-ты превращены в соответствующие хинолил-4-карбинолы (**II**). Р-р 15 *г* метилового эфира 2-(3′,4′-диметилметилендиокси)-фенилхинолинкарбоновой-4 к-ты в 200 *мл* безводн. эфира прибавляют при т-ре не выше —10° к суспензии 3 *г* **I** в 250 *мл* безводн. эфира, размешивают 15 мин. и обрабатывают 6 *мл* воды; получают 2-(3′,4′-диметилметилендиокси)-фенил-II (**IIa**), выход 70%, т. пл. 140° (из бзл.); пикрат, т. пл. 193—194°; *п*-нитробензоат, т. пл. 188° (из этилацетата); *п*-аминобензоат, т. пл. 222—223° (из этилацетата). Аналогично получают 2-метил-II, выход 86%, т. пл. 148°, и следующие аналоги **IIa** (указаны заместители в 3′,4′-метилендиоксигруппе, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. пикрата в °C, т. пл. *п*-нитробензоата в °C, т. пл. *п*-аминобензоата в °C): CH_3, C_2H_5, 46, —, 178—179, 200—201 (из тетрагидрофурана), 213 (из сп.-тетрагидрофурана); *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, 50, 108—109 (из эф.-петр. эф.), 164, 146—147 (из этилацетата), 154 (из сп.); циклогексилиден, 67, —, 202—203, 206 (из этилацетата), 166—167 (из этилацетата). При аналогичном восстановлении 2-фенилцинхониновой к-ты (**III**) получают 2-фенил-II с выходом более низким (26%), чем при восстановлении метилового эфира **III** (78%). А. Травин

68873. Синтез инденохинолинов. Кемпбелл, Темпл (The synthesis of indenoquinolines. Campbell Neil, Temple Arthur F.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 207—212 (англ.)

Установлено, что при проведении р-ции Скраупа, Дёбнера — Миллера, Дёбнера или Комба с 2-аминофлуореном (**I**) замыкание цикла происходит в положение 3 и приводит к образованию индено-(3′,2-6,7)-хинолинов (**II**). Для доказательства строения **II** ($R = H_2$, $R' = R'' = H$) (**IIa**), синтезированного ранее Дильсом (Ber., 1902, 35, 3275) из **I** по Скраупу, 3-азахризен (**III**) окислен в 3-азахризенхинон-7,8 (**IV**). Последний в

щел. среде подвергнут перегруппировке в 1′-оксоинден-(2′,3-5,6)-хинолин (**V** R = O) (**Va**), оказавшийся не идентичным кетопроизводному **II** (R = O, R′ = = R″ = H) (**IIб**), получаемому из **IIa** при окислении. **IIб** при расщеплении щелочью и последующей циклизации превращается в **Va**. На основании этих данных сделан вывод, что **IIa** имеет указываемое здесь строение. Этот вывод подтвердился также при сравнении кривых УФ-спектров **IIб** и 2,3-бензофлуоренона и соответственно **Va** и 1,2-бензофлуоренона. Превращение **IIб** в **Va**, по-видимому, проходит через стадию образования 6-(*o*-карбоксифенил)-хинолина, так как в случае промежуточного образования фенилхинолинкарбоновой к-ты циклизация привела бы не к **Va**, а к **IIб**. При р-ции **I** с $CH_3COCOOH$ (**VI**) вопреки высказанным ранее предположениям (Neish, Recueil trav. chim., 1948, 67, 349) образуется к-та **II** (R = H_2, R′ = = CH_3, R″ = COOH) (**IIв**), как это доказано превращением ее в **IIa**. Конденсация 2-аминофлуоренола-9 (**VII**) с **VI** приводит к **II** (R = HOH, R′ = CH_3, R″ = = COOH) (**IIг**). Из **I** и паральдегида синтезирован **II** (R = H_2, R′ = CH_3, R″ = H) (**IIд**). Найдено, что HJ (к-та) при действии на бромзамещ. флуорены элиминирует атом Br из положения 3, но не из положения 2. 10 *г* Fe в виде тонкого порошка прибавляют к кипящей суспензии 12,5 *г* 2-нитрофлуорена (**VIII**) в 180 *мл* спирта, приливают за 1,5 часа 250 *мл* конц. HCl и кипятят 2 часа; после охлаждения выпадает хлоргидрат **I**, из которого выделяют основание, выход 89—96%, т. пл. 125—126° (из сп.). При гидрировании 5 *г* **VIII** в 200 *мл* этилацетата над скелетным Ni (~**20°**, **4** *ат*) получают 2,2′-азоксифлуорен, выход 82%, т. пл. 277—279°. 1 *г* NaN_3 прибавляют к 2,2 *г* 2-ацетилфенантрена в 15 *г* CCl_3COOH и нагревают 4 часа при 60° (т-ра бани), затем присыпают еще 0,2 *г* NaN_3, нагревают 3 часа, выливают на лед и отфильтровывают 2-ацетамидофенантрен, выход 72%, т. пл. 225—226° (из сп.). При гидролизе последнего смесью 15 *мл* конц. HCl и 100 *мл* CH_3OH с последующей обработкой щелочью получают 2-аминофенантрен (**IX**), выход 92%, т. пл. 85°. 5 *г* **IX**, 11 *г* глицерина, 7 *мл* конц. H_2SO_4 и 9 *г* As_2O_5 кипятят 4 часа, выливают в воду, осадок кипятят с HCl (к-той) и после обработки щелочью получают **III**, выход 69%, т. пл. 129—130° (из толуола). 0,1 *г* **III** окисляют в 5 *мл* CH_3COOH 0,1 *г* CrO_3 в 1 *мл* воды при кипячении (2—3 мин.), р-ритель удаляют и остаток извлекают водой; выход **IV** 10%, т. пл. 285—286° (из ксилола-петр. эф. или после возгонки при 190°/0,01 *мм*). Суспензию 0,02 *г* **IV** в 6 *мл* 5%-ного р-ра KOH нагревают 36 час. в токе воздуха при ~100° и по упаривании в вакууме выделяют **Va**, выход 50%, т. пл. 178—179° (из сп.). 1 *г* **IIa** понемногу прибавляют при 180° к смеси 3 *г* KOH и 30 *мл* $(C_6H_5)_2O$, выдерживают 2 часа при этой т-ре, выливают в C_6H_6, выделившуюся K-соль прибавляют к 3 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают 1 час при 100°, выливают в воду и после обработки щелочью получают **Va**. При восстановлении по Кижнеру — Вольфу **Va** превращается в **V** (R = H_2), который очищают через пикрат и хроматографированием на Al_2O_3, т. пл. 150° (из бзл.-петр. эф.). 2 *г* 2-амино-3-нитрофлуорена, 9 *г* глицерина, 4,6 *г* As_2O_5 и 2 *г* конц. H_2SO_4 нагревают 3 часа, выливают в воду, полученный осадок извлекают C_6H_6 (3 часа) и бензольный р-р хроматографируют на Al_2O_3; выход **IIб** 2%, т. пл. 187—189°. **IIв**, синтезированную, как описано ранее (Neish, см. ссылку выше), для доказательства строения декарбоксилируют нагреванием с CaO и образовавшееся масло хроматографируют на Al_2O_3, получают **IIд**, т. пл. 169—170° (из бзл.-петр. эф.). 0,5 *г* **IIд** кипятят 3 часа с 0,5 *г* SeO_2 в 70 *мл* диоксана и 5 *мл* воды и из упаренного фильтрата разбавлением водой выделяют осадок, который кипятят 1 час со спиртом в присутствии Hg; получают **II** (R = H_2, R′ = CHO, R″ = H) (**IIe**), выход 40%, т. пл. 221—222°. 0,3 *г* **IIe** кипятят 3 часа с 2 *мл* 30%-ной H_2O_2 в 200 *мл* ацетона, р-ритель удаляют и выделяют **II** (R = H_2, R′ = COOH, R″ = H), выход 57%, т. пл. 238—239° (из CH_3COOH); эту к-ту декарбоксилируют нагреванием с CaO и после хроматографич. очистки на Al_2O_3 получают **IIa**, т. пл. 132—133°. 3 *г* **VII** кипятят 5 час. с 3 *мл* **VI** в миним. кол-ве спирта и выделяют **IIг**, выход 40% (неочищ.), т. пл. 300—310° (из $C_6H_5NO_2$); метиловый эфир **IIг**, т. пл. 227—228°. 1 *г* **IIг** кипятят 2 часа с 0,01 *г* Cu в 10 *мл* хинолина; по удалении хинолина и хроматографирования бензольного р-ра остатка выделено 0,35 *г* **II** (R = O, R′ = = CH_3, R″ = H), т. пл. 203—204° (из бзл.-петр. эф.). При нагревании **IIг** с CaO образуется **IIд**; тем самым подтверждается приписанное **IIг** строение. 2,1 *г* **I** нагревают (~100°, 90 мин.) с 4 *мл* конц. HCl, 3 *г* паральдегида и 1,5 *г* $ZnCl_2$, реакционную смесь выливают в р-р 5 *г* NaOH в 20 *мл* воды, осадок извлекают C_6H_6, бензольный р-р хроматографируют и выделяют **IIд**, выход 10%. 1 *г* анила, полученного из **I** и CH_3COCH_2-$COCH_3$, прибавляют к р-ру 10 *г* P_2O_5 в 10 *мл* безводн. H_3PO_4, нагревают при ~ **100°** до появления темно-желтой окраски, выливают в воду, прибавляют избыток щелочи и из осадка извлекают эфиром **II** (R = H_2, R′ = R″ = CH_3) (**IIж**), выход 79%, т. пл. 158° (из бзл.-петр. эф.). Для доказательства строения **IIж** 0,5 *г* метилового эфира **IIв** (т. пл. 168—170° (из CH_3OH)) восстанавливают действием $LiAlH_4$, образовавшийся **II** (R = H_2, R′ = CH_3, R″ = CH_2OH), выход 71% (неочищ.), т. пл. 225—227°, нагревают с Zn-пылью и после хроматографирования на Al_2O_3 бензольного р-ра продукта р-ции получают **IIж**, выход 20%. Р-р 3 *г* **I** в 10 *мл* спирта постепенно прибавляют к кипящему р-ру 1,1 *г* **VI** и 2 *г* C_6H_5CHO в 25 *мл* спирта, кипятят 1 час и полученную 2-фенилинденоцинхониновую к-ту, выход 65%, т. пл. 265—270°, декарбоксилируют нагреванием с Cu в хинолине или лучше перегонкой с CaO; выход 2-фенилинденохинолина (**X**) 40%, т. пл. 222—223°. 3 *г* 4-аминофлуорантена, 12,6 *г* глицерина, 4 *г* конц. H_2SO_4 и 6,4 *г* As_2O_5 нагревают 6 час., выливают в воду, обрабатывают избытком щелочи и извлекают эфиром пиридо-(3′,2′,-3,4)-флуорантен, который очищают хроматографированием на Al_2O_3, выход 12%, т. пл. 169—170° (из сп.). 2-бром-(**XI**) и 2,7-дибромфлуорен (**XII**) (1 *г*) при кипячении (4 часа) с HJ (*d* 1,94; 7 *мл*) и красным P (0,2 *г*) и последующем выливании смеси в 2%-ный р-р KJ (100 *мл*) выделяются неизмененными. 2,3,7-трибромфлуорен при подобной обработке превращается в **X**, выход 85%, т. пл. 162°; 2-амино-3,7-дибромфлуорен (**XIII**) дает 2-амино-7-бромфлуорен (**XIV**), выделенный в виде ацетильного производного, выход 85%, т. пл. 231°. Для получения **XIII** флуорен бромируют в $CHCl_3$ при 0° и получают **XI** с примесью **XII**. 60 *г* неочищ. **XI** в 500 *мл* CH_3COOH нитруют при 50° 500 *мл* конц. HNO_3, т-ру постепенно поднимают до 80°, выдерживают 5 мин., охлаждают до ~ 20° и отделяют 2-бром-7-нитрофлуорен, выход 67%, т. пл. 236°. Последний восстанавливают Fe и конц. HCl как указано при получении **I**; выход **XIV** 90%, т. пл. 140—141° (из водн. сп.). 10 *г* ацетильного производного **XIV** в 45 *мл* $C_6H_5NO_2$ оставляют на 3 часа при ~ 20° с 7 *г* Br_2, отгоняют с паром $C_6H_5NO_2$ и получают ацетильное производное **XIII** (**XIIIa**), выход 80%, т. пл. 272° (из CH_3COOH). 10 *г* **XIIIa** кипятят 1,5 часа с 100 *мл* 70%-ной H_2SO_4 и 50 *мл* CH_3COOH, выливают на лед, при-

бавляют NH_4OH и выделяют **XIII**, выход 80%, т. пл. 133—134° (из CH_3COOH). Приведены положения полос в УФ-спектрах ($\lambda_{макс}$ и lg ε) соединений **IIб**, **Va** и **X**.

Г. Браз

68874. **Синтез 1-замещенных изохинолинов из α-ациламинокоричных кислот.** Накадзима (α-アシルアミノ桂皮酸より1-置換イソキノリンに到る合成について．仲嶋正一），薬學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 9, 1008—1010 (японск.; рез. англ.)

Описан синтез 1-(3,4-диметоксифенил)-изохинолина (I) по схеме: 2-(3′,4′-диметоксифенил)-4-бензилиден-5(4H)-оксазолон (II) (т. пл. 164—169°) → α-вератрамидокоричная к-та (III) [т. пл. 225 (разл.)] → β-вератрамидостирол (IV) (т. пл. 182°) → N-фенетилвератрамид (V) (т. пл. 121,5°) → 3,4-дигидро-I (т. пл. 87°; пикрат, т. пл. 166—167°) → I (т. пл. 121°). По той же схеме из α-бензамидокоричной к-ты получают β-бензамидостирол (т. пл. 179°), гидрирование которого приводит к N-фенетилбензамиду (т. пл. 117°). Аналогично из 3″,4″-диметоксибензилиденаналога II получают 3,4-диметокси-III (т. пл. 213—219°), которую превращают в 3,4-диметокси-IV (т. пл. 187°). Гидрированием последнего получают 3,4-диметокси-V (т. пл. 152°). Из 2-(3′,4′-диметоксифенил)-4-индолиден-5-(4H)-оксазолона (т. пл. 226,5°), полученного конденсацией индолил-3-альдегида с N-вератроилглицином, синтезирована α-вератрамидо-β-индолилакриловая к-та, т. пл. 243° (разл.). Попытка превращения последней в 3-замещ. норгарман не привела к положительному результату.

Ю. Волькенштейн

68875. **Диазотирование 3-аминоизохинолина.** Бойер, Вулфорд (The diazotization of 3-aminoisoquinoline. Boyer J. H., Wolford L. T.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 11, 1297—1299 (англ.)

Диазотированием 3-аминоизохинолина (I) в разб. H_2SO_4 получен 3-оксиизохинолин (II) наряду с в-вом неустановленного строения (возможно, продукт деструкции гетероциклич. ядра) (III), образующимся также при действии HNO_2 на II. При диазотировании I в разб. HCl подтверждены ранее полученные данные (образование 3-хлоризохинолина, кроме неидентифицированных в-в). При обработке I *изо*-$C_5H_{11}ONO$ в лед. CH_3COOH неожиданно получено ацетильное производное II (IV). Диазотируют при 0—5° 1,5 ммоля I в 5 *мл* воды с 5,9 ммоля H_2SO_4 водн. р-ром $NaNO_2$ (4,5 ммоля) и размешивают 5—10 мин. Выход сульфата II (V) 26,6%, т. пл. 235—236° (из сп.). Получен также обработкой II разб. H_2SO_4, выход 30,0%, т. пл. 240—242°. V переводят через Na-соль II (VI) (в 2 н. NaOH) в II (подкисление VI водн. CH_3COOH), выход 18% на I, т. пл. 195—196° (из сп.). Из маточного р-ра после отделения V через 12 час. выпадает III (0,14 *г*), т. пл. 210—211° (разл.; из сп.). В ИК-спектре III имеются интенсивные линии, возможно, ассоциированных OH-групп, а также амидного CO. 5,0 ммолей *изо*-$C_5H_{11}ONO$ прибавляют по каплям к р-ру 3,0 ммолей I в 10 *мл* лед. CH_3COOH, размешивают 15 мин., разбавляют водой и нейтрализуют содой. Выход IV 63,5%, т. пл. 85—86° (из сп.). В водн. CH_3COOH при 0—5° выход IV 39% (кроме неидентифицированного желтого в-ва). IV дает красное окрашивание со спирт. $FeCl_3$, в ИК-спектре имеется линия сложноэфирного CO. При обработке 2 н. NaOH (4 часа) IV гидролизуется до II, выход 86%, т. пл. 198—199°. Водой IV гидролизуется с трудом. II дает цветную р-цию с $FeCl_3$, в ИК-спектре присутствует линия фенольного OH. Из 9,7 ммоля I в 6 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* воды и 9,7 ммоля KNCO в 10 *мл* воды синтезирована известным методом («Синтезы органич. препаратов», М. Изд-во ин. лит., 1951, т. 4, 62) 3-изохинолилмочевина (VII), выход 56%, т. пл. 207—210° (из разб. сп.). При обработке водн. $NaNO_2$ в конц. H_2SO_4 (1,5 часа при 0—5°) VII дает нитрозопроизводное, т. пл. 162—164° (из разб. сп.). Желтая окраска I и II, в отличие от бесцветных IV, VI и VII, по-видимому, связана с их таутомеризацией.

А. Точилкин

68876. **Карбиноламины из N-ацетил-9-ω-бромацетил-9,10-дигидроакридина. Перегруппировка галоидметилкетона.** Сарджент (Carbinolamines derived from N-acetyl-9-ω-bromoacetyl-9,10-dihydroacridine. Rearrangement of the halomethyl ketone. Sargent Lewis J.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 11, 1286—1288 (англ.)

В качестве возможных противомалярийных средств синтезированы $RCHOHCH_2NR'_2$ (I), (где R = N-ацетил-9,10-дигидроакридил-10) по схеме: RCOOH (II) → RCOCl (III) → $RCOCHN_2$ (IV) → $RCOCH_2Br$ (V) → $RCOCH_2NR_2'$ (VI) → I. При получении VI, наряду с последними, образуются также RCH_2CONR_2' (VII). При окислении 9-(2′-диметиламино-1′-оксиэтил) - 9,10-дигидроакридина (VIII) с помощью $K_3Fe(CN)_6$ (IX) получен акридин (X). Смесь 13,3 *г* 9,10-дигидроакридинкарбоновой-9 к-ты и 32 *мл* CH_3COCl кипятят 30 мин., обрабатывают льдом и получают II, выход 11,6 *г*, т. пл. 219—221° (разл.; из CH_3OH). Смесь 8 *г* II, 8 *г* PCl_5 и 120 *мл* петр. эфира (т. кип. 30—60°) кипятят 2,5 часа, получают III, выход 7,8 *г*, т. пл. 169—171° (разл.; из петр. эф.). К р-ру CH_2N_2 (из 15,8 *г* N-нитрозо-N-метилмочевины) в 280 *мл* эфира прибавляют при 0—5° за 45 мин. 7,8 *г* III, размешивают 1,5 часа при 0° и оставляют на 15 час. при 5°, получают IV, выход 7,2 *г*, т. пл. 151—153° (разл.). К суспензии 7,2 *г* IV в 225 *мл* безводн. эфира прибавляют при 10—15° за 30 мин. р-р 7 *мл* 48%-ной HBr в 7,5 *мл* безводн. эфира (содержащего несколько капель абс. сп.), размешивают 30 мин., разбавляют 500 *мл* эфира и получают V, выход 6,8 *г*, т. пл. 133—134,5° (из бзн.-петр. эф., т. кип. 28—38°). К охлажд. р-ру 5 *г* V в 30 *мл* ацетона и 100 *мл* свободного от спирта эфира прибавляют 3,35 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ (XI), оставляют при 5° на ~12 час., отделяют бромгидрат XI (XII), фильтрат упаривают в вакууме, прибавляют 100 *мл* безводн. эфира, отделяют XII, упаривают, остаток растворяют в 30 *мл* ацетона, обрабатывают при 0° газообразным HCl, разбавляют сухим эфиром, отделяют осадок хлоргидрата VI ($R' = C_2H_5$) (VIa) и обрабатывают его несколько раз эфиром, который объединяют с фильтратом. Выделенное из VIa основание (3,2 *г*) растворяют в 50 *мл* CH_3OH, гидрируют 17 час. над 0,15 *г* Pt (из PtO_2), осадок растворяют в 25 *мл* CH_3OH, фильтрат упаривают вдвое и разбавляют водой до появления мути; через 48 час. получают I ($R' = C_2H_5$), выход 2,3 *г*, т. пл. 115—116° (из водн. CH_3OH); перхлорат, т. пл. 217—218,5° (из эф.-ацетона). Объединенный эфирный маточный р-р обрабатывают 0,5 н. HCl, высушивают и упаривают в вакууме, получают VII ($R' = C_2H_5$) (VIIa), выход 0,9 *г*, т. пл. 135—137° (из 50%-ного CH_3OH и возгонка при 130°/0,04 *мм*). Аналогично получены следующие I и VII (указаны выход I в *г*, т. пл. I в °C, т. пл. перхлората I в °C, выход VII в *г*, т. пл. VII в °C): CH_3 (Ia), 3,1 (из 5 *г* V), 134—136 (из водн. CH_3OH), 241—243 (разл.; из абс. сп.-эф.), 0,8, 148—150 (из водн. CH_3OH); *н*-C_3H_7, 2 (из 5 *г* V), 107—109 (из водн. CH_3OH), 177—179 (из эф.-ацетона), 0,6, 120—122 (из водн. CH_3OH); *н*-C_4H_9, 0,5 (из 1,5 *г* V), —, 186—188 (из эф.-ацетона), —, —. Строение VIIa и VII (R' = *н*-C_3H_7) подтверждено их идентичностью с синтетич. образцами, полученными при взаимодействии IV соответственно с XI и (*н*-$C_3H_7)_2$NH. При нагревании 0,5 *г* Ia с 4 *мл* 10%-ного спирт. р-ра KOH получают 0,35 *г* VIII, т. пл. 163—165° (из водн. CH_3OH). К суспензии 0,5 *г* VIII в 25 *мл* воды прибавляют при размешивании 5 *мл* 30%-ного р-ра KOH, обрабатывают (10 мин.) р-ром 2,6 *г* IX

в 20 *мл* воды, размешивают еще 1 час. и получают **X**, выход 90%, т. пл. 104—107°. А. Травин

68877. Молекулярная перегруппировка, происходящая при восстановлении двуокисей тионафтенопиразолов. Барри, Файнар, Симмондс (A molecular rearrangement during the reduction of thionaphthenopyrazole dioxides. Barry W. J., Finar I. L., Simmonds Alma B.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4974—4978 (англ.)

1′,1′-двуокись 3-метил-1-фенилтионафтено-(2′,3′-4,5)-пиразола (**I**) при восстановлении Na в кипящем спирте претерпевает внутримолекулярную перегруппировку и превращается в производное 3′-метилпиразоло-(5′,1′-9,10)-фенантридина (**II**) ($R = SO_2H$) (**IIа**). Наряду с **IIа** образуется небольшое кол-во 3-метил-1,5-

IIа—г

дифенил-Δ^2-пиразолина. В водн. р-ре, особенно в присутствии HCl, **IIа** отщепляет SO_2, образуя **II** ($R = H$) (**IIб**); Na-соль **IIа** не реагирует с $C_6H_5CH_2Cl$ (**III**). Так как по этим свойствам **IIа** отличается от 2-(3-метил-1-фенилпиразолил-5)-бензолсульфиновой к-ты, авторы считают, что разрыв C—S-связи в **I** первоначально приводит к образованию 3-метил-1,5-дифенилпиразолсульфиновой-4 к-ты (**IV**). Для изучения свойств **IV** синтезирована из бензоилацетона (**V**). Строение **IIб** подтверждено встречным синтезом. Для получения **I** 2-ацетил-3-окситионафтен, синтезированный по описанному ранее методу (см. Smiles, McClelland, J. Chem. Soc., 1921, 1815), конденсируют с $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ и затем окисляют образовавшийся замещ. пиразол в двуокись. **I** кристаллизуется в виде двух модификаций с т. пл. 180 и 187°. Модификация с т. пл. 187° после перекристаллизации плавится при 180°; после длительного хранения т-ра плавления вновь поднимается до 187°. 38,5 *г* Cu-производного **V** в 180 *мл* безводн. $CHCl_3$ охлаждают до 0°, прибавляют 8 *мл* S_2Cl_2 в 25 *мл* $CHCl_3$, удаляют избыток S_2Cl_2 током сухого воздуха и из остатка выделяют ди-(1-бензоилацетонил)-дисульфид (**VI**), выход 60%, т. пл. 112—114° (из сп.). 1 моль **VI** и 2 моля $C_6H_5NHNH_2$ нагревают в 200 *мл* лед. CH_3COOH (100°, 1 час) и через несколько часов отделяют ди-(3-метил-1,5-дифенилпиразолил-4)-дисульфид (**VII**), выход 58%, т. пл. 204° (из бутанола). 16 *г* **VII** кипятят с 200 *мл* спирта и 400 *мл* воды, содержащей 50 *г* $Na_2S_2O_6$ и 10 *г* NaOH. Через 1,5 часа почти прозрачный р-р взбалтывают с 10 *мл* **III**, нагревают 30 мин. при ~100° и при 0° выделяют 4-бензилмеркапто-3-метил-1,5-дифенилпиразол (**VIII**), выход 80%, т. пл. 108° (из сп.). 1,5 *г* **VIII** растворяют в 10 *мл* лед. CH_3COOH, окисляют 5 *мл* 100%-ной (по объему) H_2O_2 (100°, 1 час), прибавляют воду и осаждают 1,3 *г* 3-метил-1,5-дифенил-4-бензилсульфонилпиразола (**IX**), т. пл. 162° (из сп.). 2 *г* **IX** нагревают 5—6 час. в 50 *мл* кипящего спирта с 50 *г* 5%-ной HgNa. Реакционный р-р дает цветную р-цию на пиразолин. По удалении спирта остаток растворяют в воде, нагревают несколько минут при ~100°, охлаждают до 0°, осторожно прибавляют HCl (к-ту) и осаждают **IV**. При подкислении водн. р-ра остатка (см. выше) 3 н. HCl осадок становится маслянистым и выделяет SO_2. После нагревания (100°, 1 час) масло извлекают $CHCl_3$, обрабатывают р-ром Br_2 в $CHCl_3$ и получают 4-бром-3-метил-1,5-дифенилпиразол, т. пл. 73—74° (из сп.). При нагревании избытка **III** с **IV** в разб. спирт. р-ре K_2CO_3 (100°, 1,5 часа) получают **IX**. 0,2 *г* **IV** нагревают с 25 *мл* 5%-ного р-ра C_2H_5ONa и за 2 часа прибавляют 5 *г* Na; разбавляют водой, извлекают эфиром и из водн. р-ра после подкисления разб. HCl и нагревания до 100° выделяют **VII**. 7 *г* Na-соли **IIа**, полученной по описанному ранее методу (Barry, McClelland, J. Chem. Soc, 1935, 471), растворяют в 100 *мл* 0,5 н. NaOH и медленно приливают 50 *мл* 10%-ного р-ра NaOCl, получают 5 *г* **II** ($R = SO_2Cl$) (**IIв**), т. пл. 165° (из ацетона). При восстановлении **IIв** в спирте 5%-ной HgNa с последующим подкислением получают **IIб**, т. пл. 122°. Гидролиз **IIв** водно-спирт. р-ром KOH приводит к **II** ($R = SO_3K$) (**IIг**). Сплавлением **IIг** с KOH-NaOH (1 : 1) получают **IIб**. При нагревании с избытком PCl_5 (1 мин.) **IIг** превращается в **IIв**. 3,1 *г* **V** нагревают 30 мин. на паровой бане с 2,9 *г* *о*-$NO_2C_6H_4NHNH_2$ в 50 *мл* спирта и 6 *мл* конц. H_2SO_4, получают 3-метил-1-*о*-нитрофенил-5-фенилпиразол (**X**), выход 96%, т. пл. 104° (из сп.). Аналогично из 6,6 *г* **V** и 9,5 *г* *м*-$NO_2C_6H_4NHNH_2 \cdot HCl$ в CH_3COOH получают мета-изомер **X**, выход 64%, т. пл. 118° (из сп.). Конденсацией 2 *г* **V** с 2,1 *г* *п*-$NO_2C_6H_4NHNH_2$ в спирте при нагревании синтезируют пара-изомер **X**, выход 70%, т. пл. 100°. При нагревании **X** в лед. CH_3COOH с Zn и конц. HCl до обесцвечивания р-ра получают 1-*о*-аминофенил-3-метил-5-фенилпиразол (**XI**), выход 90%, т. пл. 134° (из сп.); из мета-изомера **X** аналогично получают мета-изомер **XI**, выход 74%; бензоильное производное, т. пл. 172°; из пара-изомера **X** — пара-изомер **XI**, выход 56%, т. пл. 150° (из сп.); бензоильное производное, т. пл. 170°. **X** в лед. CH_3COOH обрабатывают Br_2 при ~20° и получают 4-бром-**X**, выход 98%, т. пл. 142° (из сп.). Аналогично из пара-изомера **X** синтезируют его 4-бромпроизводное, выход колич., т. пл. 154° (из сп.). 4-бром-**X** при нагревании в спирте с 60%-ным $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и скелетным Ni восстанавливается в 1-*о*-аминофенил-4-бром-3-метил-5-фенилпиразол (**XII**), выход 40%, т. пл. 180° (разл.). 0,3 *г* **XI** диазотируют в конц. HCl, выливают в 15 *мл* 30%-ной H_3PO_2, оставляют на ~12 час. и получают **IIб**. Из **XII** аналогично синтезируют **II** ($R = Br$), т. пл. 139° Мета- и пара-изомеры **XI** при подобной обработке превращаются в 3-метил-1,5-дифенилпиразол. Г. Браз

68878. Некоторые 5-(оксоалкил)-2-тиогидантоины и их производные. Арчер, Ансер, Фрёлих (Some 5-(oxoalkyl)-2-thiohydantoins and their derivatives. Archer S., Unser Mary Jackman, Froelich E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 6182—6185 (англ.)

Конденсацией 1-хлор-2-алканонов (**I**) с диэтиловым эфиром ацетамидомалоновой к-ты (**II**) получены эфиры $RCOCH_2C(COOC_2H_5)_2NHCOCH_3$ (**III**), гидролизуемые в соответствующие 2-амино-4-оксоалкановые к-ты (**IV**). Циклизация **IV** (Jackman и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2884) приводит к 5-(2-оксоалкил)-2-тиогидантоинам (**V**, где **а** алкил-гептил; **б** октил; **в** нонил; **г** децил). Аналогично из 1-алкен-3-онов с **II** синтезированы через эфиры $RCOCH_2CH_2C(COOC_2H_5)_2$-$NHCOCH_3$ (**VI**) — гомологи **III** — 2-амино-5-оксоалкановые к-ты и из них — 5-(3-оксоалкил)-2-тиогидантоины (**VII**, где **а** алкил-октил; **б** алкил-гептил). Из **V** и **VII** получены изоникотиноил гидразоны $RC(=NNHCOC_5H_4N)(CH_2)_n\overline{CHCONHCSNH}$ (**VIII**, **а** $n = 1$, $R = н\text{-}C_4H_9$; **б** $n = 1$, $R = н\text{-}C_5H_{11}$; **в** $n = 1$, $R = н\text{-}C_6H_{13}$; **г** $n = 1$, $R = н\text{-}C_7H_{15}$; **д** $n = 1$, $R = н\text{-}C_8H_{17}$; **е** $n = 2$, $R = н\text{-}C_4H_9$; **ж** $n = 2$, $R = н\text{-}C_5H_{11}$). Некоторые из полученных **V**, **VII** и **VIII** обладают заметной антитуберкулезной активностью (ср. РЖХим, 1955, 23752). Из 48,8 *г* Mg и 330,2 *г* *н*-$C_6H_{13}Br$ в 1 *л* эфира готовят реактив Гриньяра, добавляют 1 *л* эфира и 196 *г* сухого $CdCl_2$, кипятят 1 час и отгоняют эфир, одновременно добавляя 1 *л* C_6H_6, затем при 5° добавляют 226 *г*

$ClCH_2COCl$ в 400 *мл* C_6H_6 (т-ра $< 45°$), перемешивают 3,5 часа, выливают на лед + разб. H_2SO_4 и извлекают C_6H_6 1-хлор-2-октанон (IX), выход 48%, т. кип. 58—59°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4439. Аналогично получены (перечисляются хлоркетон, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): 1-хлор-2-гексанон, 35, 64—67/6, 1,4356; 1-хлор-2-гептанон (X), 46, 79—82/8, 1,4402; 1-хлор-2-нонанон, 48, 69—71/0,3, 1,4448; 1-хлор-2-деканон, 34, 78—80/0,2, 1,4477; 1-хлор-2-ундеканон, 17, 84—86/0,1, —, т. пл. 38—39°. **IV** получают двумя методами. Метод А. C_2H_5ONa (из 21,8 *г* Na и 664 *мл* сп.) обрабатывают 206 *г* **II**, р-р упаривают досуха при 100°/$< 0,5$ *мм*, остаток покрывают слоем абс. C_6H_6, добавляют 155 *г* **IX** в 1325 *мл* C_6H_6, кипятят 8 час., остаток из упаренного фильтрата кипятят 4 часа с 2,8 *л* 6 н. HCl, упаривают досуха, растворяют в малом кол-ве воды и слабо подщелачивают NH_4OH, выход 2-амино-4-оксодекановой к-ты (XI) 13,2%, т. пл. 174—176° (из воды). Метод Б. Р-р C_4H_9Li (из 8,6 *г* Li и 68 *г* C_4H_9Br в эф.) обрабатывают при 10° 90 *г* **II** в 750 *мл* C_6H_6, эфир отгоняют, добавляют 67,2 *г* **IX** в 600 *мл* C_6H_6, кипятят 16 час., остаток из упаренного фильтрата кипятят 4 часа с 1 *л* 6 н. HCl, масло отбрасывают, водн. слой охлаждают во льду, из отфильтрованного хлоргидрата NH_4OH выделяют **XI**, выход 40%. Р-р C_6H_5Li (из 15,8 *г* Li и 169 *г* C_6H_5Br в 800 *мл* эф.) обрабатывают 233 *г* **II** в 1,6 *л* C_6H_6, эфир удаляют, Li-соль конденсируют с 127,5 *г* **X** в 215 *мл* C_6H_6, остаток из фильтрата кипятят с 1,6 *л* 6 н. HCl (4 часа), выход 2-амино-4-оксононановой к-ты 42%, т. пл. 173—176° (из воды); выход по методу А 14%. Аналогично получают следующие **IV** (перечисляются **IV**, метод, выход в %, т. пл. в °С (р-ритель)): 2-амино-4-оксооктановая к-та, Б, 30, 167—170 (вода); 2-амино-4-оксоундекановая к-та, Б, 42, 190—191 (вода); 2-амино-4-оксододекановая к-та, Б, 24, 182—183 (водн. CH_3COOH); 2-амино-4-оксотридекановая к-та, Б, 20, 165—167 (водн. CH_3COOH). К 120 *г* **II** в 445 *мл* абс. эфира добавляют 3 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и при 10° по каплям 63 *л* 1-гептен-3-она, через 12 час. упаривают в вакууме, выделяя 130 *г* **VI** (R = *н*-C_4H_9), т. пл. 66—68° (из эф. и пентана); 110 *г* эфира кипятят с 650 *мл* конц. HCl 4 часа и аналогично **XI** выделяют 2-амино-5-оксононановую к-ту, выход 62%, т. пл. 122—125° (из воды). Аналогично из **II** и 1-октен-3-она получают **VI** (R = *н*-C_5H_{11}), выход 63%, т. пл. 60—61° (из пентана), и далее — 2-амино-5-оксодекановую к-ту, выход 57%, т. пл. 132—135° (из воды). Из **IV** и **VI** получают соответственно **V** и **VII** (перечисляются **V** или **VII**, выход в %, т. пл. в °С (р-ритель)): **Va**, 52, 98,2—101,2 (водн. сп.); **Vб**, 40, 100,6—101,5 (сп.); **Vв**, 61, 110,2—111,8 (сп.); оксим, т. пл. 135,8—137,2° (из сп.); тиосемикарбазон, т. пл. 175—177° (из абс. сп.); **Vг**, 58, 110,7—112,7 (сп.); **VIIa**, 63, 106—107,7 (водн. *изо*-C_3H_7OH); **VIIб**, 64, 114,1—115,6 (бал.-пентан). 10,65 *г* **Va** и 5,48 *г* изоникотиноилгидразина кипятят в 200 *мл* CH_3OH 15 час., CH_3OH удаляют в вакууме, остаток обрабатывают гексаном и выделяют **VIIIб**, выход 50%, т. пл. 101° (из CH_3OH). **VIIIa, в, г, д** получают аналогично; из **VII** получают **VIIIе, ж** непосредственно в реакционной смеси. Получены следующие **VIII** [перечисляются **VIII**, выход в %, т. пл. в °С (р-ритель)]: **а**, 52, 199,1—202,2 (CH_3OH); **в**, 35, 128—140 (затвердевает, вторая т. пл. 180—185°, водн. сп.): **г**, 61, 196,8—197,5 (*изо*-C_3H_7OH); **д**, 64, 185—187 (сп.); **е**, 77, 237,5—238,6 (водн. диметилформамид (XII)); **ж**, 86, 228,2—229,4 (водн. XII).

С. Гурвич

68879. Синтез некоторых кислот — аналогов 2-меркаптобензимидазола. Ребсток, Болл, Хамнер, Селл (The synthesis of several acid analogs of 2-mercaptobenzimidazole. Rebstock Theodore L., Ball Charles D., Hamner Charles L., Sell Harold M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5831—5832 (англ.)

Для выяснения зависимости биологич. свойств от строения синтезирован ряд к-т (I) производных 2-меркаптобензимидазола (II). Замещ. II синтезированы из соответствующих замещ. *о*-фенилендиамина действием водно-спирт. р-ра KOH и CS_2. 2-час. кипячением эквимолекулярных кол-в замещ. II и $CH_2ClCOOH$, CH_2BrCH_2COOH, или $CH_3CHBrCOOH$ в 2 н. водн. р-ре NaOH получены следующие I (приведены заместитель в бензольном ядре, кислотный остаток в боковой цепи, выход в %, т. пл. в °С): H, $CH_3CHCOOH$, 41, 181—182; 5-Cl, CH_2COOH, 68, 193—194; 5-Cl, CH_2CH_2COOH, 60, 103—108; 5-Cl, $CH_3CHCOOH$, 39, 166—167; 4,6-дихлор, CH_2COOH, 25, 222—224; 5,6-дихлор, CH_2COOH, 81, 219—221; 5,6-дихлор, $CH_3CHCOOH$, 69, 230—231; 4,5,6-трихлор, CH_2COOH, 42, 205—207; 4,5,6-трихлор, $CH_3CHCOOH$, 80, 222—224; 5-Br; CH_2COOH, 70, 194—196; 5-Br, $CH_3CHCOOH$, 43, 180—181; 5-NO_2, CH_2COOH, 69, 191—192; 5-NO_2, $CH_3CHCOOH$, 52, 186—188; 5-OCH_3, CH_2COOH, 50, 194—196; 5-OCH_3, $CH_3CHCOOH$, 71, 151—152; 5-CH_3, CH_2COOH, 47, 197—200; 5-CH_3, $CH_3CHCOOH$, 55, 160—161; 4,6-диметил, CH_2COOH, 55, 247—249; 4,6-диметил, $CH_3CHCOOH$, 64, 160—161; 5,6-диметил, CH_2COOH, 85, 207—209; 5,6-диметил, $CH_3CHCOOH$, 64, 208—210; 5-C_6H_5, CH_2COOH, 74, 215—216; 5-C_6H_5, $CH_3CHCOOH$, 87, 200—202.

Т. Краснова

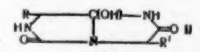
68880. Синтез, свойства и препаративное применение N,N′-карбонилдимидазола. Штаб (Synthese, Eigenschaften und präparative Verwendung von N,N′-carbonyl-di-imidazol. Staab H. A.), Angew. Chem., 1956, 68, № 23, 754 (нем.)

Установлено, что реакционная способность CO-группы у N,N′-карбонилдиимидазола (I) (получен из 4 молей имидазола и 1 моля фосгена в безводн. тетрагидрофуране (II) с почти колич. выходом, т. пл. 112—114°) значительно выше, чем у N-ацилимидазола. I под влиянием влаги гидролизуется с образованием имидазола; со спиртами I образует эфиры угольной к-ты: с аминами — производные мочевины. I при р-циях обмена количественно выделяет имидазол. 2 ммоля I в 20 *мл* II и 2 ммоля *о*-фенилендиамина в 20 *мл* II смешивают, через полчаса при ~ 20° образуется бензимидазолон, выход 87%, т. пл. 311° (из сп.-воды (1 : 1)). Аналогично I с анилином II образует *симм*-дифенилмочевину с выходом 91%.

Ю. Розанова

68881. Некоторые реакции 3-замещенных гидантоинов. Коэн, Фрай (Some reactions of 3-substituted hydantoins. Cohen Louis A., Fry Edward M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5863—5868 (англ.)

Установлено, что соединения ряда гидантоинацетамида-3 существуют в моноциклич. форме OCNHCHRCONCHR′COR″ (I R″ = NH_2) и взаимодействие NH_2- и 4-CO-группы с образованием соединения (II) не имеет места. Это подтверждается тем, что при гидрировании I (R = $C_6H_5CH_2$, R′ = H, R″ = NH_2) (Ia) над PtO_2 гидрогенолиз не наблюдается, а гидрируется



лишь ароматич. ядро и образуется I (R = циклогексил, R′ = H, R″ = NH_2) (т. пл. 215—216°); циклизация амида (III) карбобензилоксиглицил-DL-фенилаланина (IIIa) в присутствии C_2H_5ONa приводит однозначно к I (R = H, R′ = $C_6H_5CH_2$, R″ = NH_2) (Iб) (выход 6,5%, т. пл. 212—214° (из воды), тогда как промежу-

точное образование **II** (R = H, R′ = $C_6H_5CH_2$) привело бы к **Ia**. Взаимодействие **Ia** с $POCl_3$ в пиридине приводит к соответствующему нитрилу (**IV**) (выход 79%, т. пл. 110—112° (из разб. сп.)), строение которого подтверждается кислотным гидролизом до **Ia**. Ацетилирование **IV** действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине приводит к его N_1-ацетилпроизводному (т. пл. 114—115° (из сп.)) (положение CH_3CO-группы определено на основании отсутствия в ИК-спектре полосы в области 3,0 μ), полученному также с выходом 0,08 *г* при ацетилировании 0,4 *г* **Ia** и последующей дегидратации 0,1 *г* образовавшегося N_1-ацетилпроизводного (выход 0,35 *г*, т. пл. 187—189° (из сп.)) действием $POCl_3$. Описан ряд методов получения **I** и их производных, а также некоторые их превращения. **I** (R = $C_6H_5CH_2$, R′ = H, R″ = OH) (**Iв**) (выход 71%, т. пл. 180,5—182° (из сп.)) **Ia** (выход 77%, т. пл. 214—215° (из сп.)) и этиловый эфир **Iв** (**Iг**) получены циклизацией соответственно карбобензилокси-DL-фениланилглицина (**V**), его амида (**Va**) и этилового эфира (**Vб**) в присутствии C_2H_5ONa. Аналогичная циклизация **IIIa** (0,92 *г*) приводит к **Iб**-к-те (**Iд**), выход 0,13 *г*, т. пл. 187—189° (из воды), метилового эфира карбонил-N-DL-фенилаланиламид-N′-глицина (**VI**) — к **Iб** (выход 90%), а 1,5 *г* карбонил-N-аминоацетонитрил-N′-DL-фенилаланина (**VII**) (т. пл. 155—157° (разл., из воды); при действии CH_2N_2 образуется **IV**) — к **Iд** (выход 0,68 *г*). **Ia** получен также при циклизации метилового эфира (**VIa**, 0,1 *г*) карбонил-N-глицинамид-N′-DL-фенилаланина (**VIб**) в присутствии $N(C_2H_5)_3$ (выход **Ia** 0,08 *г*), при действии спирт. р-ра HCl на 0,36 *г* **VIб** (выход **Ia** 0,17 *г*), при нагревании (выход 70%) **Va** (150—160°) или при нагревании **VIв** (0,1 *г*, 170°, выход **Ia** 0,05 *г*). Взаимодействие **IV** с разб. р-ром NaOH приводит к **VII** (выход 94%), идентифицированному получением **VIa** при гидролизе (конц. HCl) и последующей этерификации образовавшегося **VIв**. Перегруппировка нитрила **Iд** (получен при действии $POCl_3$ на **Iб** с выходом 95%, т. пл. 172—173,5° (из сп.)) в щел. р-ре, протекает по-видимому, с промежуточным образованием карбонил-N-глицин-N′-DL-фенилаланиннитрила и приводит к 4-иминопроизводному **Iв**, строение которого подтверждается образованием **Iв** при кислотном гидролизе. К р-ру 0,02 моля карбобензилокси-DL-фенилаланина в 50 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют 0,02 моля $(C_2H_5)_3N$, к смеси прибавляют при —5° 0,02 моля $ClCOOC_2H_5$, выдерживают 10—15 мин. при —5°, приливают р-р, полученный прибавлением 0,06 моля $(C_2H_5)_3N$ к охлажд. суспензии 0,04 моля $C_2H_5OOCCH_2NH_2 \cdot HCl$ в 50 *мл* $CHCl_3$ и через час (25°) получают **Vб**, выход 74%, т. пл. 97—98,5° (из сп.); **V** (из **Iб**), выход 93%, т. пл. 152—154° (из водн. сп.); **Va** (из **Vб**), выход неочищ. 85—90%, т. пл. ~ 147°, после перекристаллизации из спирта образуется смесь **Va** + **Ia**. Аналогично **Vб** получают этиловый эфир **IIIa** (в виде масла) (**IIIб**), из которого получена **IIIa**, т. пл. 158—160° (из сп.); **III** (из **IIIб**), в 2 формах, т. пл. (из CH_3OH) 161—162,5 и 162—163°. 0,025 моля $HCl \cdot H_2NCH_2COOCH_3$ прибавляют к р-ру 0,05 моля пиридина в 10 *мл* CH_2Cl_2; смесь охлаждают (~ 0°) и насыщают $COCl_2$. Через 1 час (~20°) р-р упаривают до т-ры в массе 45°, остаток обрабатывают эфиром, эфир. р-р выпаривают, остаток (H_2NCOCl, выход неочищ. 0,01 моля) растворяют в 7 *мл* CH_2Cl_2, к р-ру прибавляют 0,01 моля DL-$C_6H_5CH(NH_2 \cdot HBr)CH_2CONH_2$ и после охлаждения — 3,1 *мл* $(C_2H_5)_3N$. Через 1 час (~20°) отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают разб. HCl и получают **VI**, выход 56% (в расчете на H_2NCOCl), т. пл. 177—179° (из сп.). Аналогично из DL-$C_6H_5CH(NH_2)CH_2COOCH_3$ и $HCl \cdot H_2NCH_2CONH_2$ получают **VIa**, выход 24%, т. пл. 137—140° (из 50%-ного сп.); **VIa** получают также при этерификации **VIб** действием CH_2N_2. При омылении **VI** и **VIa** (NaOH) получают соответствующую к-ту (**VIв**), выход 92%, т. пл. 171—172°; диэтиловый эфир, т. пл. 107—109° (получен из **VIв**, а также аналогично **VI**). К суспензии 1 *г* **Vб** в 1 *мл* абс. спирта прибавляют 2 *мл* спирта, а через 2 часа — 0,2 *мл* 3 н. HCl и получают **Iг**, выход 79%, т. пл. 151—152,5° (из сп.). **Iг** получен также этерификацией **Iв**. При обработке **Iв** 2 н. р-ром NaOH образуется **VIв**. В. Зарецкий

68882. **Циклизация производных гистидина. Имидазо-(1,5-с)-тетрагидрооксопиримидин — новая бициклическая система. Шлёгль, Войдих** (Über die Cyclisierung von Histidinderivaten. Imidazo (1,5-c) tetrahydro-oxopyrimidin — ein neues bicyclisches Ringsystem. Schlögl K., Woidich H.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 6, 679—694 (нем.)

При конденсации метилового эфира (**I**) гистидина (**II**) или гистамина (**III**) с фениловым эфиром тиохлоругольной к-ты (**IV**) в присутствии $N(C_2H_5)_3$ получаются с хорошими выходами 7-карбметокси-5-оксо-(**V**) или 5-оксо-(**VI**)-имидазо-(1,5-с)-тетрагидропиримидины и (в обоих случаях) дифенилдитиокарбонат (**VII**). **V** и **VI** устойчивы к к-там на холоду и только при 4-час. нагревании с HCl при 130° гидролизуются с образованием **II** или **III**, которые образуются также при щел. гидролизе **V** и **VI**. При нагревании **V** с избытком бензиламина (**VIII**) или $N_2H_4 \cdot H_2O$ образуются 5-(имидазолилметил)-3-бензилгидантоин (**IX**) или дигидразид гистидин-N-карбоновой к-ты, превращающийся при кипячении с водой в 5-(имидазолметил)-3-аминогидантоин (**X**); **VI** с **VIII** дает бензиламид гистамин-N-карбоновой к-ты (**XI**). $LiAlH_4$ восстанавливает **V** и **VI** в N-метил-L-гистидинол (**XII**) и N-метилгистамин (**XIII**). Аналоги **V** и **VI** с открытой цепью, анилид (**XIV**) и α-карбэтоксибензиламид (**XV**) имидазол-N-карбоновой к-ты обнаруживают значительное сходство с **V** и **VI**; так, при р-ции **XIV** или **XV** с **VIII** получаются фенилбензилмочевина (**XVI**) или 5-фенил-3-бензилгидантоин (**XVII**) и (в обоих случаях) имидазол. Строение **XVII** подтверждено синтезом из **VIII** и этилового эфира D,L-фенилглицин-N-карббензиламида (**XVIII**) или из 5-фенилгидантоина (**XIX**) и $C_6H_5CH_2Cl$. При р-ции **XV** с $N_2H_4 \cdot H_2O$ получается 5-фенил-3-аминогидантоин (**XX**). Р-р NaOH гидролизует **XIV** в дифенилмочевину, а **XV** — в N-карбэтокси-D,L-C-фенилглицин (**XXI**), т. пл. 118—120° (из эф.-петр. эф.). При восстановлении $LiAlH_4$ **XIV** дает имидазол и N-метиланилин, а **XV** — имидазол (**XXII**) и 2-метиламино-2-фенилэтанол; пикрат, т. пл. 192—194° (из CH_3OH). **XV** синтезирован нагреванием имидазола с этиловым эфиром N-карбонил-D,L-C-фенилглицина (**XXIII**) или с этиловым эфиром N-фенилтиокарбонил-D,L-C-фенилглицина (**XXIV**). Для сравнения с **XXI** синтезирован карбонил-*бис*-(D,L-C-фенилглицин) (**XXV**). 4-аминометилимидазол (**XXVI**) не циклизуется при р-ции с **IV** и $N(C_2H_5)_3$. При р-ции метилового эфира карбэтоксигистидина с $N_2H_4 \cdot H_2O$ в абс. спирте (16 час., 20°) получен гидразид N-карбэтокси- -гистидина, т. пл. 200—202° (из сп.). Определены значения R_f при хроматографировании на бумаге в C_4H_9OH-CH_3COOH-вода (4 : 1 : 5) и C_4H_9OH-спирт-конц. NH_4OH-вода (4 : 4 : 1 : 1) следующих соединений: **XXII**, 0,43, 0,73; **III**, 0,12, 0,55; **II**, 0,11, 0,28; **V**, —, 0,45; **VI**, —, 0,60; **IX**, 0,66, 0,80; **X**, 0,26, 0,40; **XI**, 0,75, 0,85; **XII**, 0,12, 0,63; **XIII**, 0,13, 0,70; **XIV**, 0,43, 0,73; **XV**, 0,43, 0,73; **XXVI**, 0,11, 0,49 и 1-имидазо-(с)-тетрагидропиридинкарбоновой-5 к-ты, 0,08, 0,29; проявление производилось опрыскиванием бумаги р-ром диазотированной сульфаниловой к-ты и обработкой NH_3, причем появлялись желтые и красные пятна. Взвесь 0,01 моля

дихлоргидрата **I** в 30 *мл* $CHCl_3$ встряхивают с 0,02 моля $N(C_2H_5)_3$ добавляют при 0° в 4 приема 0,02 моля **IV** и 0,025 моля $N(C_2H_5)_3$, встряхивают 30 мин. при 0°, оставляют на 2 часа при 20°, отгоняют $CHCl_3$ и получают **V**, выход 72%, т. возг. 130—140°/0,01 *мм*, т. пл. 168—169° (из CH_3OH-эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +63° (0,1 н. HCl); пикрат (ПК), т. пл. 203—205° (из CH_3OH); маточные р-ры перегоняют и получают **VII**, выход 2,4 *г*, т. пл. 40—42° (из петр. эф.). Аналогично из 1 моля **III**, 2 молей $N(C_2H_5)_3$ в тетрагидрофуране получают **VI**, выход 70%, т. возг. 150—160°/0,01 *мм*, т. пл. 121—122° ПК, т. пл. 221—224° (разл., из сп.). 0,1 *г* **V** или **VI** и 1 *мл* **VIII** нагревают 4 часа при 100°, отгоняют **VIII** и получают **IX**, выход 87%, т. пл. 219—221° (из сп.), или **XI**, т. пл. 117—119° (из воды). Смесь **V** с 10-кратным кол-вом $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают 4 часа при 100°, отгоняют $N_2H_4 \cdot H_2O$, продукт кипятят 1 час с водой, р-р упаривают досуха и получают **X**, т. пл. 131° (из водн. сп.), вторичная т. пл. 217—220°. 0,34 *г* **V** или **VI** восстанавливают 0,3 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира в течение 18 час., приливают 0,5 *мл* воды, продукт кипятят с ацетоном и из р-ра выделяют **XII**; ПК, т. пл. 185—187° (из CH_3OH), или **XIII**; ПК, т. пл. 189—190° (из воды); хлоргидрат, т. пл. 173—176°. 0,01 моля **XXII** и 0,012 моля **XXIII** нагревают 1,5 часа при 80°, продукт перегоняют при 0,01 *мм* и получают **XV**, выход 72%, т. пл. 91—93°; т. пл. 205—210° (из CH_3OH). 0,02 моля этилового эфира фенилглицина, 0,01 моля **IV** и 15 *мл* этилацетата оставляют на 6 час., р-р перегоняют и получают **XXIV**, выход 82%, т. пл. 74—76° (из эф.-петр. эф.); 3,3 ммоля **XXIV**, 3,3 ммоля **XXII** и 5 ммолей $N(C_2H_5)_3$ в 10 *мл* диоксана оставляют на 6 час. при 20°, перегоняют и получают **XV**, выход 78%. 0,5 *г* **XIV** или **XV** и 2 *мл* **VIII** нагревают 30 мин. при 100°, приливают эфир и отделяют **XVI**, выход 83%, т. пл. 169—171° (из сп.), или **XVII**, т. пл. 170—173° (из водн. CH_3OH). 0,3 *г* **XVIII**, т. пл. 114—116° (из сп.-эф.-петр. эф.) (полученного с 90%-ным выходом р-цией **XXIII** с 1 молем **VIII** в C_6H_6) и 1,5 *мл* **VIII** нагревают 3 часа при 100°, отгоняют **VIII** и извлекают эфиром **XVII**, выход 90%; р-р Na-производного **XIX** (полученного из гидантоина и спирт. р-ра C_2H_5ONa) и $C_6H_5CH_2Cl$ нагревают 3 часа при 100°, отгоняют спирт, приливают воду и получают **XVII**, выход 66%. 0,27 *г* **XV** и 1 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают 5 час. при 100°, отгоняют $N_2H_4 \cdot H_2O$, продукт (т. пл. 171—174° (из сп.)) кипятят с водой и получают **XX**, т. пл. 156—157° (из воды). 2,8 ммоля **XXIII** и 2,8 ммоля этилового эфира фенилглицина в 5 *мл* C_6H_6 оставляют при 20°, приливают петр. эфир, растворяют в спирте и гидролизуют (4 часа, 20°) 1 н. р-ром NaOH в **XXV**, т. пл. 204—206° (из водн. CH_3OH). Д. Витковский

68883. Новый синтез 2,3,5,6-замещенных пиримидонов-4. Стаскун, Стивен (A new synthesis of 2:3:5:6-substituted 4-pyrimidones. Staskun Benjamin, Stephen Henry), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4708—4710 (англ.)

2,3,5,6-замещ. пиримидоны-4 $N{=}CRNR'COCR''{=}CCH_3$ (I) синтезированы конденсацией имидхлоридов $RCCl{=}{=}NR'$ (II) с метиловым или этиловым эфиром α-алкил-β-аминокротоновой к-ты $CH_3C(NH_2){=}CR''COOX$ (III) с последующей циклизацией. 0,01 моля II и 0,005—0,2 моля III кипятят 3—4 часа в 40 *мл* $CHCl_3$ (метод А) или оставляют при ~ 20° на 2—3 дня (метод Б). В случае мало реакционноспособных II их нагревают с III в отсутствие р-рителя (метод В). После подкисления разб. HCl и отгонки с паром из охлажд. остатка выделяют образовавшийся из неизмененного II амид, а из фильтрата прибавлением NH_4OH осаждают I и перекристаллизовывают его из разб. CH_3OH или спирта. Ниже указаны значения R и R′ в исходном II, R″ и X в III, молярное соотношение II : III, метод, продолжительность р-ции в часах, выход соответствующего I в % и его т-ра плавления в °С: C_6H_5, C_6H_5, CH_3, CH_3, 1 : 1, В, 0,5 (140°), —, —; C_6H_5, C_6H_5, CH_3, C_2H_5, 1 : 1, В, 0,5 (140°), 45, 157; C_6H_5, C_6H_5, C_2H_5, C_2H_5, 1 : 2, А, 4, 79, 159; C_6H_5, *о*-$CH_3C_6H_4$, CH_3, CH_3, 1 : 1, А, 3, 53, 114; C_6H_5, *о*-$CH_3C_6H_4$, C_2H_5, C_2H_5, 1 : 2, А, 4, 80, 152; C_6H_5, *м*-$CH_3C_6H_4$, CH_3, CH_3, 1 : 1, В, 0,5 (100°), 31, 129; C_6H_5, *м*-$CH_3C_6H_4$, CH_3, C_2H_5, 1 : 1, В, 0,5 (100°), 28, —; C_6H_5, *м*-$CH_3C_6H_4$, C_2H_5, CH_3, 1 : 1, В, 0,5 (100°), 77, 136; C_6H_5, *м*-$CH_3C_6H_4$, C_2H_5, C_2H_5, 1 : 2, А, 3, —, —; C_6H_5, *п*-$CH_3C_6H_4$, CH_3, CH_3, 1 : 2, А, 3, 77, 146; C_6H_5, *п*-$CH_3C_6H_4$, C_2H_5, C_2H_5, 1 : 2, Б, 3, 75, 152; C_6H_5, 2,4,1-$(CH_3)_2C_6H_3$, CH_3, CH_3, 2 : 1, А, 3, 83, 152; C_6H_5, 2,4,1-$(CH_3)_2C_6H_3$, CH_3, C_2H_5, 2 : 1, А, 3, —, —; C_6H_5, 2,4,1-$(CH_3)_2C_6H_3$, C_2H_5, C_2H_5, 2 : 1, А, 3, 83, 146; C_6H_5, *п*-$CH_3OC_6H_4$, C_2H_5, C_2H_5, 1 : 2, Б, 3, 81, 161; C_6H_5, *п*-$CH_3OC_6H_4$, *н*-C_3H_7, CH_3, 1 : 2, В, 0,5 (155°), 55, 163; C_6H_5, *м*-$NO_2C_6H_4$, CH_3, CH_3, 1 : 2, В, 0,5 (140°), 62, 159; C_6H_5, *м*-$NO_2C_6H_4$, CH_3, C_2H_5, 1 : 2, В, 0,5 (140°), 34, —; C_6H_5, *м*-$NO_2C_6H_4$, C_2H_5, CH_3, 1 : 2, В, 0,5 (140°), 24, 160; C_6H_5, *м*-$NO_2C_6H_4$, C_2H_5, C_2H_5, 1 : 2, В, 0,5 (140°), 38, —; C_6H_5, 1-$C_{10}H_7$, CH_3, C_2H_5, 1 : 2, А, 3, 64, 174; C_6H_5, 2-$C_{10}H_7$, CH_3, C_2H_5, 1 : 2, А, 3, 50, 189; C_6H_5, 2-$C_{10}H_7$, C_2H_5, C_2H_5, 1 : 2, А, 3, 40, 184; C_6H_5, *о*-ClC_6H_4, CH_3, C_2H_5, 2 : 1, А, 3, 13, 151; C_6H_5, *о*-ClC_6H_4, C_2H_5, C_2H_5, 2 : 1, В, 0,5 (170°), 32, 192; C_6H_5, *м*-ClC_6H_4, CH_3, CH_3, 1 : 1, В, 0,5 (150°), 35, 152; C_6H_5, *п*-ClC_6H_4, C_2H_5, C_2H_5, 1 : 2, В, 0,5 (185°), 59, 148; C_6H_5, *п*-ClC_6H_4, *н*-C_3H_7, CH_3, 1 : 2, В, 0,5 (185°), 37, 154; C_6H_5, C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, 1 : 2, Б, 3, 73, 82; C_6H_5, C_2H_5, CH_3, C_2H_5, 1 : 2, Б, 3, 51, 118; *о*-$CH_3C_6H_4$, C_6H_5, CH_3, CH_3, 2 : 1, А, 3, 80, 112; *о*-$CH_3C_6H_4$, C_6H_5, C_2H_5, C_2H_5, 2 : 1, А, 3, 74, 137; *п*-ClC_6H_4, C_6H_5, C_2H_5, C_2H_5, 1 : 2, В, 0,5 (155°), 67, 146; *п*-ClC_6H_4, C_6H_5, *н*-C_3H_7, CH_3, 1 : 2, В, 0,5 (155°), 21, 151; 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2$, C_6H_5, CH_3, CH_3, 1 : 2, А, 3, 20, 181; 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2$, C_6H_5, C_2H_5, C_2H_5, 1 : 2, А, 3, 37, 129. Те II, которые трудно синтезировать из амидов, напр. II, где R = CH_3, R′ = C_6H_5, можно получить действием PCl_5 на кетоксимы RR′C= = NOH (IV) и применять их для дальнейшей работы без выделения из реакционной смеси. К р-ру 0,01 моля **IV** в 50 *мл* $CHCl_3$ быстро прибавляют при 0° 0,01 моля порошкообразного PCl_5, взбалтывают 1—2 мин., после чего либо кипятят 15 мин., прибавляют 0,02—0,03 моля **III** в 10 *мл* $CHCl_3$ и кипятят еще 2—3 часа (метод Г), либо выдерживают 2 часа при ~ 20°, прибавляют при 10° 0,02—0,03 моля **III** в 10 *мл* $CHCl_3$ и оставляют смесь на 1—2 дня при ~ 20° (метод Д), либо оставляют на 2 часа при ~ 20°, отгоняют при 40—45°/30 *мм* р-ритель и $POCl_3$, прибавляют 0,02—0,03 моля **III** в 30 *мл* $CHCl_3$ и выдерживают 1—2 дня при ~ 20° (метод Е). Выделение **I** производится как выше. Ниже указаны значения R и R′ в исходном **IV**, R″ в **III**, метод конденсации, выход соответствующего **I** в % и его т-ра плавления в °С: C_6H_5, CH_3, C_2H_5, Д, 65, 126, *п*-$CH_3C_6H_4$, CH_3, C_2H_5, Д, 65, 82; *п*-$CH_3C_6H_4$, CH_3, CH_3, Г, 65, 146; 2-$C_{10}H_7$, CH_3, C_2H_5, Е, 65, 130; C_6H_5, *н*-C_3H_7, C_2H_5, Д, 72, 106; C_6H_5, *н*-C_3H_7, CH_3, Д, 73; *п*-$CH_3C_6H_4$, *п*-$CH_3C_6H_4$, CH_3, Е, 73, 128; *п*-$CH_3C_6H_4$, *п*-$CH_3C_6H_4$, C_2H_5, Е, 60, 140; C_6H_5, C_2H_5, C_2H_5, Г, 55, 157. **III** синтезированы по Конраду и Эпштейну (Conrad, Epstein, Ber., 1887, **20**, 3055). Г. Браз

68884. Получение 1-алкилурамилдиуксусных-7,7 кислот. Стейн, Грегор, Шпёрри (Preparation of 1-alkyluramil-7,7-diacetic acids. Stein Alvin, Gregor Harry P., Spoerri Paul E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6185—6188 (англ.)

В связи с способностью урамилдиуксусной-7,7 к-ты образовывать стабильные внутрикомплексные соединения с щел. металлами (Schwarzenbach G. и др., Helv. chim. acta, 1946, **29**, 364) синтезирован ряд ее гомоло-

гов общей ф-лы CONHCONRCOCHN$(CH_2COOH)_2$ (I). Конденсацией $RNHCONH_2$ с малоновой к-той в присутствии C_2H_5ONa получены 1-алкилбарбитуровые к-ты CONHCONRCOCH$_2$ (II), которые через нитрозосоединения превращены в 1-алкилурамилы CONHCONRCOCHNH$_2$ (III). Некоторые III получены также непосредственно конденсацией $RNHCONH_2$ с ацетамидомалоновым эфиром (IV) и последующим омылением образовавшихся 7-N-ацетил-III. Алкилирование III $ClCH_2COOH$ приводит к I, строение которых подтверждается тем, что 7-N-ацетил-III ($R = C_4H_9$), также содержащий H в положении 3, не алкилируется $ClCH_2COOH$ и при щел. разложении I образуется нитрилотриуксусная к-та. Титр водн. р-ров солей I в стеклянных сосудах значительно изменяется вероятно вследствие комплексообразования с щел.-зем. металлом стекла. Отмечается, что получение II ранее описанным методом (Biltz H., Wittek H., Ber., 1921, **54B**, 1035) в действительности приводит к смеси II с 5-ацетил-II. 0,395 моля $CH_2(COOH)_2$ и 0,34 моля $CH_3NHCONH_2$ в 90 *мл* CH_3COOH обрабатывают (60—70°, 80 мин.). 0,687 моля $(CH_3CO)_2O$, нагревают (90°, 3 часа), упаривают в вакууме и получают II ($R = CH_3$), выход 50%. C_2H_5ONa (0,15 *г-атома* Na и 75 *мл* абс. сп.), $CH_2(COOC_2H_5)_2$ и бутилмочевину (по 0,125 моля) нагревают (120—130°, 7,5 часа), прибавляют 13 *мл* конц. HCl и 50 *мл* горячей воды, фильтрат упаривают в вакууме и получают II ($R = C_4H_9$), выход 65%, т. пл. 109—110° (из воды); 5-бензальное производное (БП), выход 55%, т. пл. 153—154,5°. Аналогично получены следующие II (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C): C_3H_7, 56, 105—106; *изо*-C_3H_7, 68, 108—109,5 (высушен в вакууме); БП, т. пл. 169—170°; C_6H_{13}, 94, 131—132; C_7H_{15}, 98, 133,5—134; C_8H_{17}, 83, 131,5—132,5°; БП, т. пл. 143—144,5°; $C_{12}H_{25}$, 93, 124—125; БП, т. пл. 134,5—136°. К горячему р-ру 0,05 моля II ($R = C_4H_9$) в 500 *мл* воды прибавляют 0,055 моля $NaNO_2$, затем р-р 30 *г* гидросульфита Na в 200 *мл* воды + 50 *мл* конц. NH_4OH кипятят 35 мин. и получают III ($R = C_4H_9$), выход 65—75% (выход 7-ацетил-1-бутилурамила из IV 50%, т. пл. 186—188°; омыление HCl в водн. CH_3OH идет с выходом 49%), т. пл. 216—221° (разл.; из воды, содержащей $NaHSO_3$). К 0,013 моля III в 5 *мл* 5 н. NaOH прибавляют р-р 0,039 моля $ClCH_2COOH$, нейтрализованный по тимолфталеину, нагревают ~ 100°, 35 мин.), добавляя порциями 3,5 *мл* 5 н. NaOH для сохранения щел. р-ции, фильтрат при охлаждении подкисляют 5 *мл* конц. HCl и, полученный при 0°, осадок I очищают пропусканием через ионообменную смолу (сульфокислотного типа). Аналогично получены следующие в-ва (перечисляются R, выход III в %, т. пл. в °C, т. пл. I в °C): CH_3, 60—75, 253—256 (разл.), 176 (моногидрат; разл.); C_2H_5, 71, 225 (разл.), 202 (разл.); C_3H_7, 64, 217 (разл.), —; *изо*-C_3H_7, 77, 222 (разл.), —; C_4H_9, 65—75, 221 (разл.), 109,5—110,5 (моногидрат); C_6H_{13}, 45, 216 (разл.), > 114 (разл.); C_7H_{15}, 54, 205 (разл.), —; C_8H_{17}, 75 (к 1,5 *г* II ($R = C_8H_{17}$), 3 *мл* 5 н. NaOH и 10 *мл* воды прибавляют 0,5 *г* $NaNO_2$ и затем по каплям 10%-ную HCl, осадок обрабатывают 6 *г* гидросульфата Na в 50 *мл* воды и 5 *мл* NH_4OH, выход III 100%), 203 (разл.), > 80 (разл.). Б. Дубинин

68885. Некоторые хиноксалины, представляющие биологический интерес. Ачесон (Several quinoxalines of biological interest. Acheson R. M.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4731—4735 (англ.)

Синтезированы производные хиноксалина, являющиеся аналогами птероиновой и птероилглутаминовой (I) к-т. Одно из этих производных — 4-(хиноксалинил-2′)-аминобензоил-(—)-глутаминовая к-та (II) обладает небольшим угнетающим действием на рост *Lactobacillus casei*, подавляемым I. 2-(2′-диэтиламиноэтил)-(III) и 2-(3′-диэтиламинопропил)-аминохиноксалины и (IV) и соответствующие им 6,7-дихлорпроизводные (V и VI) оказались неактивными при испытании на цыплятах, зараженных *Plasmodium gallinaceum*. 0,69 *г* *п*-$NH_2C_6H_4COOH$ (VII) и 0,82 *г* 2-хлорхиноксалина (VIII) кипятят 2 часа в 6 *мл* *н*-C_3H_7OH, получают 1,12 *г* 4-(хиноксалинил-2′)-аминобензойной к-ты, т. пл. 344—345° (разл.; после перекристаллизации из $C_6H_5NO_2$ и переосаждения из содового р-ра). 0,6 *г* VIII и 1,18 *г* этилового эфира *п*-аминобензоил-(—)-глутаминовой к-ты кипятят 4 часа в 5 *мл* спирта; выход этилового эфира II 79% (неочищ.), т. пл. 168° (из сп.). 0,72 *г* этого эфира в 12 *мл* спирта смешивают с 0,24 *г* NaOH в 2 *мл* воды и оставляют на 90 мин. при 20°. Из полученной Na-соли выделяют II, выход 86%, т. пл. 252° (разл.). Смесь 59 *г* *п*-толуолсульфохлорида, 15 *г* *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$ и 75 *мл* пиридина нагревают 1 час на водяной бане и выливают в 1 *л* воды; выход N,N′-ди-(*п*-толуолсульфонил)-*о*-фенилендиамина (IX) 46,2 *г*, т. пл. 204° (из сп.). 88,2 *г* IX и 46,25 *г* 2,3-дибромпропанола в 200 *мл* спирта последовательно прибавляют к р-ру C_2H_5ONa (из 9,75 *г* Na и 1 *л* сп.), кипятят 6 час. и выделенный осадок кипятят с 100 *мл* C_6H_6; выход 1,2,3,4-тетрагидро-2-оксиметил-1,4-ди-(*п*-толуолсульфонил)-хиноксалина (X) 44,5 *г*, т. пл. 193° (из сп.). 5,08 *г* X растворяют в 50 *мл* конц. H_2SO_4, содержащей 0,5 *мл* воды, оставляют на 2 дня при повышенной т-ре, выливают на лед, подщелачивают и извлекают $CHCl_3$; выход 1,2,3,4-тетрагидро-2-оксиметилхиноксалина (XI) непостоянный т. пл. 140—141° (из сп.); пикрат, т. пл. 179—180° (разл.). При гидролизе X конц. HCl (170°, 9 час.) выход XI составляет 46%. При окислении XI $K_3Fe(CN)_6$ в щел. р-ре удалось выделить только хиноксалин, т. кип. 130°/10 *мм*, т. пл. 26°. 5,6 *г* 2-трибромметилхиноксалина прибавляют к р-ру CH_3ONa (из 1,2 *г* Na и 30 *мл* CH_3OH), кипятят 4,5 часа и получают соответствующий ортоэфир, т. пл. 63—65° (из CH_3OH). 3,2 *г* этилового эфира оксииминоацетоуксусной к-ты, 2,16 *г* *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$ и 1,14 *мл* CH_3COOH кипятят 5 час. в 10 *мл* спирта. По отделении 2-окси-3-метилхиноксалина (XII) (выход 8%, т. пл. 245° (из сп.)) фильтрат подщелачивают, выделившееся масло извлекают эфиром и осаждают пикрат 2-метилбензимидазола (XIII), выход 25%, т. пл. 211—212°. При изменении условий проведения р-ции выход XII и XIII удается повысить соответственно до 31 и 33%. 0,46 *г* хиноксалинальдегида-2 (XIV) и 0,4 *г* VII нагревают 1 час в 5 *мл* диоксана; выход анила 89%, т. пл. 286—287° (разл.; из диоксана). 1,9 *г* XIV и 2 *г* этилового эфира VII (XV) кипятят 3 часа в 10 *мл* диоксана и разбавляют водой; выход эфироанила 82%, т. пл. 139°. 0,527 *г* последнего гидрируют в 15 *мл* диоксана над Pt (из PtO_2) при ~ 20° до поглощения 1 моля H_2. Фильтрат упаривают в вакууме и при обработке остатка спиртом получают этиловый эфир 4-(хиноксалинил-2-метил)-аминобензойной к-ты, выход 35%, т. пл. 229—232° (разл.; из пиридина); при гидрировании эфироанила из XIV и XV над скелетным Ni выход составляет 33%. 7,5 *г* XV и 5,9 *г* α,β-дибром-β-формилакриловой к-ты кипятят 20 мин. с 40 *мл* спирта и через ~ 18 час. отделяют дигидрат бромгидрата анила из α-бром-β-4-карбэтоксианилиноакролеина (XVI) и XV, выход 62% (неочищ.), т. пл. 249—250° (разл.; из водн. сп.). 9,7 *г* этого бромгидрата кипятят 45 мин. с 1,5 *л* воды и через ~ 18 час. отфильтровывают XVI, выход 99% (неочищ.), т. пл. 159—160° (из сп.). Суспензию 1,39 *г* $NaC(NO_2)(CHO)_2$ в 5 *мл* воды прибавляют к смеси 1,65 *г* XV в 10 *мл* воды и 1 *мл* конц. HCl, нагревают несколько минут при ~100° и отфильтровывают β-(4-

карбэтоксианилино)-α-нитроакролеин (**XVII**), выход 95% (неочищ.), т. пл. 158—159° (из сп.). 0,88 *г* **XVII** и 0,36 *г* *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$ кипятят в 5 *мл* спирта, по выделении осадка приливают еще 15 *мл* спирта и нагревают 1 час, получают 3-нитро-6,7-бенз-1,5-диазэпин (**XVIII**), выход 81% (неочищ.), не плавится до 360° (из хинолина). Из фильтрата реакционного р-ра выделяют **XV**, выход 67%. 0,32 *г* $NaC(NO_2)(CHO)_2$, 0,25 *г* *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$, 0,25 *мл* конц. HCl и 6 *мл* воды нагревают 30 мин. при ~100°, получают **XVIII**, выход 71%. 4,74 *г* 1,2-дихлор-4,5-динитробензола гидрируют в 30 *мл* спирта над скелетным Ni до восстановления обеих NO_2-групп, не отфильтровывая катализатор выливают смесь в 20 *мл* кипящего спирта, содержащего 3,8 *г* этилового эфира мезоксалевой к-ты, и кипятят 45 мин. Выход этилового эфира 6,7-дихлор-2-оксихиноксалинкарбоновой-3 к-ты (**XIX**, к-та **XIXа**) 3,7 *г* (неочищ.), т. пл. 230° (из этилацетата). 5,1 *г* **XIX** нагревают 1 час при ~100° с 2 н. р-ром NaOH, приливают 50 *мл* воды, кипятят и фильтрат выливают в 50 *мл* конц. HCl; выход **XIXа** 4,5 *г*, т. пл. 340° (разл.; из сп.). 6,1 *г* **XIXа** кипятят с 60 *мл* $C_6H_5NO_2$ до прекращения выделения CO_2, приливают 200 *мл* петр. эфира и осаждают 6,7-дихлор-2-оксихиноксалин (**XX**), выход 4,95 *г*, т. пл. 343° (разл.; из *н*-C_3H_7OH). 1 *г* **XX** кипятят 45 мин. с 10 *мл* $POCl_3$, выпаривают в вакууме досуха, к остатку приливают воду и извлекают эфиром 2,6,7-трихлорхиноксалин (**XXI**), выход 1 *г*, т. пл. 147° (из сп.). 0,35 *г* **XXI** нагревают (110—140°, 3 часа) с 1 *мл* $(C_2H_5)_2NCH_2NH_2$ и выделяют **V**, масло, перегоняющееся при 168—173° (т-ра бани)/0,03 *мм*; монойодметилат, т. пл. 196—197° (из сп.). Аналогично конденсацией 1,2 *г* **XXI** с 3,2 *мл* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$ получены 1,15 *г* **VI**, перегоняющегося при 183—188° (т-ра бани)/0,05 *мм*, т. пл. 84—86° (из эф.); пикрат, т. пл. 182° (из сп.); монойодметилат, т. пл. 212° (разл.; из сп.). Сходным образом синтезированы **III**, выход 72%, т. кип. 140°/0,02 *мм*; дипикрат, т. пл. 185°, и **IV**, т. кип. 200—205°/0,1 *мм*; дипикрат, т. пл. 164° (из сп.). Г. Браз

68886. **О несимметричных производных пиперазина.** **Громатка, Грасс, Заутер** (Über unsymmetrisch substituierte Piperazine. **Hromatka O., Grass I., Sauter F.**), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 6, 701—707 (нем.)

С целью получения исходных в-в для синтеза 10-производных фентиазина, представляющих фармакологич. интерес, синтезирован ряд N-алкил-N′-(оксиалкил)-пиперазинов (Iа—з), которые действием $SOCl_2$ переведены в соответствующие N-алкил-N′-(хлоралкил)-пиперазины (IIа—е). В ходе работы получен

$$\overline{CH_2CH_2NRCH_2CH_2\,N}R'X \quad \mathbf{I, II}$$

I X = OH; а R = CH_3, R′ = $(CH_2)_4$; R = CH_3, R′ = $(CH_2)_3$; в R = CH_3, R′ = $(CH_2)_6$; г R = $(CH_3)_2CH$, R′ = $(CH_2)_3$; д R = C_2H_5OOC; R′ = CH_2CHCH_3; е R = $C_6H_5CH_2$, R′ = CH_2CHCH_3; ж R = H, R′ = CH_2CHCH_3; з R = $(CH_3)_2CHCH_2$, R′ = CH_2CHCH_3; II X = Cl; а R = CH_3, R′ = $(CH_2)_4$; б R = $(CH_3)_2CHCH_2$, R′ = CH_2CHCH_3; в R = $C_6H_5CH_2$, R′ = CH_2CHCH_3; г R = CH_3, R′ = $(CH_2)_3$; д R = CH_3, R′ = $(CH_2)_6$; е R = $(CH_3)_2CH$, R′ = $(CH_2)_3$.

метиловый эфир β-N-метилпиперазино-N-пропионовой к-ты (**III**) и N-метил-N′-аллилпиперазин (**IV**). К суспензии 4 *г* $LiAlH_4$ в 140 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям (45 мин.) 11,9 *г* **III**, размешивают 30 мин. при ~20°, кипятят 45 мин. при ~100°, добавляют 300 *мл* эфира и при ~0° 20 *мл* спирта и 15 *мл* воды, эфирный слой декантируют, осадок растворяют в разб. HCl, добавляют 30 *г* винной к-ты, подщелачивают 20%-ным р-ром KOH, насыщают K_2CO_3, экстрагируют эфиром и получают **Iа**, выход 72,2%, т. кип. 120—125°/10 *мм*, т. пл. 30°; пикрат (ПК), т. пл. 143—145° (из сп.). Нагревают 50 час. 4 *г* N-метилпиперазина (**V**), 3,7 *г* δ-хлорбутанола и 4 *г* K_2CO_3 в 60 *мл* абс. ксилола, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, остаток перегоняют и получают **Iб**, выход 27,6%, т. кип. 140—160°/10 *мм*; ПК, т. пл. 230—231° (из воды). Аналогично из ω-бромгексанола, **V** и K_2CO_3 в ксилоле (15 час.) получают **Iв**, выход 48,2%, т. кип. 140—160°/10 *мм*; ПК, т. пл. 245° (из ацетона), и из 3,2 *г* γ-аминопропанола, 9,4 *г* *бис*-(β-хлорэтил)-изопропиламина и 3,3 *г* K_2CO_3 (15 час. в 10 *мл* абс. сп.) — **Iг**, выход 42,7%, т. кип. 145—165°/10 *мм*; ПК, т. пл. 233° (разл.; из воды). К р-ру 12,8 *г* N-карбэтоксипиперазина в 40 *мл* CH_3OH при ~0° 30 мин. прибавляют по каплям р-р 6 *г* окиси пропилена (**VI**) в 10 *мл* спирта, кипятят 30 мин., упаривают в вакууме и из остатка получают **Iд**, выход 86,9%, т. кип. 167—171°/11 *мм*. Аналогично из N-бензилпиперазина и **VI** получают **Iе**, выход 65,2%, т. кип. 195°/12 *мм*; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 204—206° (разл.; из сп.). Кипятят 48 час. 15,2 *г* **Iд** в 150 *мл* конц. HCl, р-р упаривают, остаток растворяют в небольшом кол-ве воды, подщелачивают 50%-ным р-ром KOH, насыщают K_2CO_3, экстрагируют эфиром и получают **Iж**, выход 57,2%, т. кип. 120—122°/21 *мм*. Кипятят 12 час. смесь 5,8 *г* **Iж**, 6 *г* *изо*-C_4H_9Br и 9 *г* $NaHCO_3$ в 20 *мл* *изо*-C_4H_9OH и получают **Iз**, выход 49,6%, т. кип. 116—118°/11 *мм*; ХГ, т. пл. 235—238° (разл.; из абс. эф.). К р-ру 5 *г* **V** в 20 *мл* CH_3OH прибавляют по каплям 8,6 *г* метилакрилата, кипятят 1 час и получают **III**, выход 98,8%, т. кип. 112°/10 *мм*; ПК, т. пл. 196—197° (из сп.). К смеси 1,94 *г* **V** и 2,8 *г* K_2CO_3 в 10 *мл* абс. ксилола прибавляют по каплям (30 мин.) р-р 2,4 *г* $CH_2{=}CHCH_2Br$ в 10 *мл* абс. ксилола, кипятят 15 час., отделяют остаток, добавляют 2 н. HCl, нейтрализуют K_2CO_3, добавляют ~5 *мл* конц. р-ра KOH, экстрагируют эфиром и получают **IV**, выход 71,4%, т. кип. 57—58°/12 *мм*; ПК, т. пл. 278° (разл.; из сп.-вода). Кипятят 3 часа 6 *г* дихлоргидрата (ДХГ) **Iа** с 25 *мл* $SOCl_2$, упаривают в вакууме и получают ДХГ **IIа**, выход 77,6%, т. разл. 255—257° (из сп.). Аналогично из ДХГ **Iз** и $SOCl_2$ (8 час.) получают **IIб**, выход 88,2%, т. разл. 221—224° (из абс. сп.), и из ДХГ **Iе** и $SOCl_2$ (6 час.) — **IIв**, выход 44%, т. разл. 283—285° (из сп.). К кипящему р-ру 9 *г* $SOCl_2$ в 40 *мл* $CHCl_3$ 1 час прибавляют по каплям р-р 2,6 *г* **Iб** в 50 *мл* абс. $CHCl_3$, кипятят 10 час., р-р упаривают, остаток экстрагируют спирт. р-ром HCl (газа) и получают ДХГ **IIг**, выход 98,0%, т. разл. 221—225° (из абс. сп.). Аналогично из **Iв** и $SOCl_2$ (14 час.) получают ДХГ **IIд**, выход 86,1%, т. разл. 257—258° (из абс. сп.), и из **Iг** и $SOCl_2$ (10 час.) — ДХГ **IIе**, выход 100%, т. разл. 269—271° (из абс. сп.). Р. Журин

68887. **О некоторых 8-азапиримидазолах.** **Бyу Хой, Сыёнг** (Sur quelques aza-8 pyrimidazoles. **Buu-Hoï N. P., Xuong Dat N.**), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2090—2092 (франц.)

При конденсации 2-аминопиримидина (I) с α-бромкетонами (БК) (ω-бромацетофенонами) образуются 2-арил-8-азапиримидазолы (II), но не шиффовы основания или аминокетоны. Тем самым доказывается таутомерия I⇄2-имино-1,2-дигидропиримидин, соответствующая таутомерии 2-аминопиридина. Нагревают несколько часов при 60—70° эквимолярные кол-ва I и БК в абс. спирте, осаждают бромгидрат II сухим эфиром и выделяют II из водн. р-ра бромгидрата K_2CO_3. По физ. и хим. свойствам II напоминают соответствующие пиримидазолы (III). Проводятся исследования по выяснению возможной активности II и III, как антагонистов пуринов. Синтезированы II (приведены арил и т. пл. в °C): C_6H_5, 202 (из сп.); *n*-FC_6H_4, 238 (из сп.); *n*-ClC_6H_4, 274 (из сп.-бал.); *n*-BrC_6H_4, 279 (из сп.-бзл.); 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 181 (из сп.); 3,4-$Cl_2C_6H_3$, 286 (из бзл.); 3-Br-4-$OCH_3C_6H_3$, 232 (из CH_3OH); 2-OH-3-Br-5-$CH_3C_6H_2$, 264 (из сп.-бзл.). А. Т.

68888. Новый синтез кинетина и его аналогов. **Бейзер, Кларк, Даб, Лотер** (A new synthesis of kinetin and its analogs. Baizer Manuel M., Clark John R., Dub Michael, Loter Athanasios), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 11, 1276—1277 (англ.)

Кинетин, 6-(2-фуриламино)-пурин (I) и некоторые его аналоги синтезированы из аденина (II) путем ацилирования II ангидридами к-т (методы А и Б) в 6-ациламинопурины (АП) с последующим восстановлением АП $LiAlH_4$. Метод А: смесь 0,01 моля II и 0,015 моля ангидрида фуранкарбоновой-2 к-ты нагревают (80° 1 час, 140° 4 часа), разбавляют 50 *мл* воды, кипятят 1 час, нейтрализуют $NaHCO_3$ и охлаждают. Выход 6-(2-фуроиламино)-пурина (III) 83,2%, т. пл. 214—216° (из воды). Синтезированные этим методом АП (указаны R в 6-RCONH-группе, выход в %, т. пл. °С). CH_3, 75, — (кристаллизация из CH_3COOH); C_6H_5, 93,5, 242—243 (из сп.); 2-тиенил, 56 (очищ.), 248,5—249,5 (из CH_3COOH); *о*-толил, 56,5 (очищ.), 194,2—194,8 (из сп.). Метод Б: кипятят 1 час ~ 5 *г* пиколинового ангидрида с 1,5 *г* II в 50 *мл* ксилола, смолистый осадок для выделения продукта кипятят с небольшим избытком $NaHCO_3$. Выход 6-(2-пиридоиламино)-пурина 76—80%, т. пл. 285—286,2° (из сп.). 1 *г* III прибавляют порциями к р-ру 0,75 *г* $LiAlH_4$ в 70 *мл* тетрагидрофурана при ~ 20°, размешивают 4 часа, оставляют на 64 часа и кипятят 2 часа. Разлагают водой и выделяют I, выход 70,4%, т. пл. 270—272° (из сп.; запаянный капилляр), $\lambda_{макс}$ 234,268 *мμ* (ε 3160, 18 700). Аналогично синтезированы следующие 6-замещ. метиламинопурины (приведены R в 6-RCH_2NH-группе, выход неочищ. в %, т. пл. °С): CH_3, 34, 237—237,5 (из воды); C_6H_5, 87, 232,5 (из 20%-ного сп.); 2-тиенил, 48, 249—249,5 (из сп.); *о*-толил, 62, 243,6—244,6 (из 90%-ного сп.); 2-пиридил, 20, 236—238 (из сп.). Низкий выход последнего соединения связан с образованием нерастворимого промежуточного в-ва при восстановлении. Описано также восстановление АП в бо́льшем масштабе. Все т-ры плавления исправлены.

А. Точилкин

68889. О получении некоторых 1-кето-2-арил-1,2-дигидробензтриазинов и их ультрафиолетовых спектрах. **Грамматикакис** (Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'utraviolet moyen de quelques-1- oxo-2- aryl- dihydro-(1,2)- phénotriazines. Grammaticakis Panos), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2094—2097 (франц.)

Циклизацией триазенов $ArNHN{=}NC_6H_4COOCH_3$-*о* (I) (нагревание в разб. сп.) или солей диазония 2-аминобензоиланиламинов (II) синтезированы следующие 1-кето-2-арил-1,2-дигидробензтриазины (N-арилбензтриазоны) (III) (перечислены арил и т. пл. в °С (из сп. или разб. сп.)): C_6H_5 (IIIа), 151; 2-$CH_3C_6H_4$, 167; 4-$CH_3C_6H_4$, 143; 2-$C_6H_5C_6H_4$, 183; 2-ClC_6H_4, 122; 3-ClC_6H_4, 144; 4-ClC_6H_4, 186; 2-$OCH_3C_6H_4$, 153; 4-$OCH_3C_6H_4$, 157; 2-$CH_3CONHC_6H_4$, 246; 4-$CH_3CONHC_6H_4$, 242; 2-$NO_2C_6H_4$, 184; 3-$NO_2C_6H_4$, 243; 4-$NO_2C_6H_4$, 252 (разл.; медленный нагрев; быстрый 275°); 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, 142. Все III бесцветны, кроме $NO_2C_6H_4$-замещ. (желтые). Измеренные УФ-спектры III (в 95%-ном сп.; приведены кривые) близки друг к другу и более сходны со спектрами соответствующих N-бензоиланиламинов (IV) и II, чем со спектрами I. Спектр IIIа сходен с УФ-спектром N-бензоил-*о*-фенилентуанидина (дана кривая). Аналогично IV заместители в ариле III оказывают в орто-положении сильное гипсохромное, а в пара-положении — слабое батохромное влияние по сравнению с IIIа; мета-замещение почти не сказывается. Для арила-$O_2NC_6H_4$ разница в спектрах орто-, мета- и пара-изомеров значительно меньше, чем для соответствующих IV. По интенсивности поглощения изомерные III подчиняются отношению *м* — *о* ≫ *м* — *п*, за исключением CH_3O- и CH_3CONH-замещ. А. Точилкин

68890. Синтезы некоторых *п*-нитрофенилзамещенных солей тетразолия в качестве электронных акцепторов для исследования дегидрогеназ. **Цзоу Гуань-чжун, Чжэн Чжао-син, Наклас, Селигман** (Syntheses of some *p*-nitrophenyl substituted tetrazolium salts as electron acceptors for the demonstration of dehydrogenases. Tsou Kwan-Chung, Cheng Chao-Shing, Nachlas Marvin M., Seligman Arnold M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6139—6144 (англ.)

Для гистохим. исследования дегидрогеназ в тканях синтезированы *п*-нитрофенилзамещ. соли тетразолия. Найдено, что хлорид 2,2′-ди-*п*-нитрофенил-5,5′-дифенил-3,3′-(3,3′-диметокси-4,4′-бифенилен)-дитетразолия (I) является лучшим из тетразолов до сих пор полученных для гистохимии и дает возможность исследовать дегидрогеназы в цитологич. ксиц-иях. I легко восстанавливается даже при аэробных условиях сукцинодегидрогеназой в замороженных срезах тканей. 0,01 моля хлоргидрата бензидина (II) в 15 *мл* воды и 2,5 *мл* конц. HCl тетразотируют 0,022 моля $NaNO_2$ в 4 *мл* воды, полученный р-р прибавляют к р-ру 0,02 моля *п*-нитрофенилгидразона бензальдегида (III) в 40 *мл* тетрагидрофурана (IV), затем прибавляют р-р 0,04 моля KOH в 8 *мл* воды, перемешивают при ~ 20° 30 мин., 40 *мл изо*-C_3H_7OH выделяют технич. продукт, экстрагируют 90 *мл* кипящего IV, упаривают до 10 *мл*, выливают в 50 *мл* CH_3OH, получают 2-*п*-нитрофенил-5-фенил-3-*п*-бифенилформазан, выход 21,6%, т. пл. 153° (разл.); нерастворимая часть в IV — 2,2′-ди-*п*-нитрофенил-5,5′-дифенил-3,3′- (*п*-бифенилен)- диформазан (V), выход 10.7%, т. пл. 234° (разл.; из диметилформамида (VI)). Из аналогичного тетразотированного р-ра и III, растворенного в смеси $(CH_3)_2SO$ и спирта, содержащего KOH или пиридин, получают 2-*п*-нитрофенил-5- фенил-3- (4′-этокси-4- бифенилил)- формазан, выход 52,2%, т. пл. 189° (разл.; осаждают нитрометаном из р-ра в хлф.). К 0,005 моля V в смеси 15 *мл* диоксана и 15 *мл* IV прибавляют 10 капель изоамилнитрита (VII), охлажд. смесь насыщают HCl (газ), перемешивают при ~ 20° 20 мин., прибавляют 2 капли VII, получают хлорид 2,2′-ди-*п*-нитрофенил-5,5′-дифенил-3,3′- (*п*-бифенилен)- дитетразолия, содержащий 2,5 моля воды, выход 70%, т. пл. 222—223° (разл.; из CH_3OH). Аналогично V тетразотированный р-р из 0,01 моля II прибавляют к р-ру 0,02 моля *п*-нитрофенилгидразона *п*-нитробензальдегида (VIII) в 60 *мл* VI, затем прибавляют р-р KOH, перемешивают полчаса, получают 2.2′,5,5′-тетра-*п*-нитрофенил-3,3′-(*п*-бифенилен)-диформазан (IX), выход 49,3%, т. пл. 269° (разл.; осаждают CH_3OH из р-ра в VI); из фильтрата выделяют 2,5-ди-*п*-нитрофенил-3-*п*-бифенилилформазан, выход 49,3%, т. пл. 171° (разл.). При окислении 0,001 моля IX в 15 *мл* $CH_3OCH_2CH_2OH$ VII 4 часа получают хлорид 2,2′,5,5′-тетра-*п*-нитрофенил-3,3′-(*п*-бифенилен)-дитетразолия, содержащий $CH_3OCH_2CH_2OH$ и 2 моля воды, выход 57,4%, т. пл. 234° (разл.; осаждают диоксаном из р-ра в VI). Тетразотированную смесь (0,04 моля хлоргидрата *о*-дианизидина (X) в 60 *мл* воды и 10 *мл* конц. HCl, 0,088 моля $NaNO_2$ в 15 *мл* воды) прибавляют к 0,08 моля III в 180 *мл* IV, затем прибавляют р-р 0,08 моля KOH, перемешивают полчаса, выделяют 2-*п*-нитрофенил-5-фенил-3-(3,3′-диметокси-4-бифенилил)-формазан (XI), выход 51,6%, т. пл. 210° (разл.; осаждают водой из р-ра в IV) и 2,2′-ди-*п*-нитрофенил-5,5′- дифенил-3,3′-(3,3′- диметокси-4,4′-бифениленδиформазан (XII), выход 18,2%, т. пл.

257° (разл.; осаждают ацетоном из р-ра в **VI**). При аналогичной р-ции с применением CH_3OH как р-рителя получают 2-*n*-нитрофенил-5-фенил-3-(3,3′,4′-триметокси-4-бифенилил)-формазан с выходом 21,2%, т. пл. 206° (разл.; осаждают CH_3OH из р-ра в хлф.), при окислении которого получают хлорид 2-*n*-нитрофенил-5-фенил-3- (3,3′,4′- триметокси-4- бифенилил)-тетразолия с выходом 64%, т. пл. 200° (разл.; осаждают бзл. из р-ра в хлф.). При окислении **XI** получают хлорид 2-*n*-нитрофенил-5- фенил-3- (3,3′-диметокси-4- бифенилил)-тетразолия, содержащий 2 моля воды с выходом 29%, т. пл. 134° (разл.; из воды), а при окислении **XII** получают **I**, содержащий 3 моля воды, выход 84,5%, т. пл. 156° (разл.; дважды осаждают абс. эфиром из спирт. р-ра). **I** кипятят с *изо*-C_3H_7OH, получают **I** (**Ia**), содержащий *изо*-C_3H_7OH, т. пл. 211° (разл.). **Ia** сушат в вакууме при 100° 5,5 часов получают безводн. **I**. При сушке **I** в вакууме при 100° один Cl^- заменяется на OH^- получается в-во с т. пл. 134° (разл.). Из тетразотированного р-ра из 0,01 моля **X** и 0,02 моля **VIII** в 200 *мл* $(CH_3)_2SO$ получают 2.35 *г* технич. в-ва, после экстракции которого 200 *мл* **IV** остается 2,2′,5,5′-тетра-*n*-нитрофенил-3,3′-(3,3′-диметокси-4,4′-бифенилен)-диформазан (**XIII**), выход 12,2%, т. пл. 300° (разл.; выщелачивание **VI**); при стоянии из экстракта выделяется 0,2 *г* 2,5-ди-*n*-нитрофенил-3-(3,3′-диметокси-4-бифенилил)-формазана с т. пл. 239° (разл.); экстракт упаривают досуха, выделяют полиморфную форму (выход 23,4%, т. пл. 185° (разл.)), которая при окислении образует хлорид 2,5-ди-*n*-нитрофенил-3-(3,3′-диметокси-4-бифенилил)-тетразолия, выход 94%, т. пл. 136° (разл. из кипящей воды). При окислении **XIII** образуется хлорид 2,2′,5,5′-тетра-*n*-нитрофенил-3,3′-(3,3′-диметокси-4,4′-бифенилен)-дитетразолия с выходом 74%, т. пл. 159° (разл.; осаждают *изо*-C_3H_7OH из р-ра в CH_3OH). 0,01 моля хлористого 2,5-диметокси-4-*n*-нитрофенилазобензодиазония прибавляют к 0,01 моля **III** в 160 *мл* пиридина, выделяют 2-*n*-нитрофенил-5-фенил-3-(2,5-диметокси-4-*n*-нитрофенилазо)-фенилформазан (выход 5,1%, т. пл. 228 (разл.)), который при окислении образует хлорид 2-*n*-нитрофенил-5-фенил-3- (2,5-диметокси-4- *n*-нитрофенилазо)-фенилтетразолия с выходом 83,7%, т. пл. 148° (разл.; осаждают петр. эф. из р-ра в хлф.). Ю. Розанова

68891. Синтез оксазиранов. Эммонс (The synthesis of oxaziranes. Emmons William D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 6208—6209 (англ.)

Азометины, $RR'C=NR''$, устойчивые к кислотному гидролизу, легко окисляются CH_3COOOH в среде CH_2Cl_2 в оксазираны, $RR'C—O—NR''$ (**I**) (C и N замкнуты в цикл) (приводятся R, R′, R″, выход в %, т. кип. в °C, $n^{20}D$): H, H, *трет*-C_4H_9, 46, 52/75 *мм*, 1,4150; C_6H_5, H, *трет*-C_4H_9 (**Ia**), 71, 63/0,5 *мм*, 1,5081; H, H, *трет*-C_8H_{17}, 69, 64/6 *мм*, 1,4445; *n*-$NO_2C_6H_4$, H, C_2H_5, 95, —, т. пл. 34—35°; CH_3, *изо*-C_4H_9, *н*-C_3H_7, 63, 64/7 *мм*, 1,4277. Строение **I** основывается на аналитич. данных, переходом при гидролизе в β-алкилгидроксиламины и альдегиды, сравнении с изомерными нитронами $RR'C=N(\rightarrow O)R''$ (**II**), превращении **I** в **II** в кипящем безводн. CH_3CN и р-ции 2-*н*-пропил-3-метил-3-изобутилоксазирана (**III**) с бруцином (**IV**) в кипящем CH_2Cl_2, причем **IV** количественно образует N-окись, а **III** частично разделяется ($[\alpha]^{22}D$ —3,94°) после неполной деградации. **I** могут применяться при йодметрич. определениях. **Ia** с H_2SO_4 в разб. CH_3OH дает β-*трет*-бутилгидроксиламин, выход колич., т. пл. 64°, который с C_6H_5CHO образует **II** ($R=C_6H5$, $R'=H$, $R''=C(CH_3)_3$) (**IIa**), т. пл. 76°, отличный по УФ-спектру от **Ia**. Восстановление **Ia** $LiAlH_4$ приводит к $C_6H_5CH=NC(CH_3)_3$, а **IIa** к $C_6H_5CH_2N(OH)C(CH_3)_3$, т. пл. 72°. П. Соков

68892. Производные 2,4-диоксо-3-фенилацетамидомасляной кислоты. Корнфорт, Корнфорт (Derivatives of 2:4-dioxo-3-phenylacetamidobutanoic acid. Cornforth J. W., Cornforth R. H. Mrs), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 158—162 (англ.)

Возможный промежуточный продукт в синтезе бензилпенициллиновой к-ты — 2,4-диоксо-3-фенилацетамидомасляная к-та (**Ia**) была получена из хлорангидрида 2-бензилоксазолкарбоновой-4 к-ты (**II**, к-та) превращением его в нитрил и далее в 2-бензилоксазолилглиоксалиламид-4 (**III**); последний при щел. гидролизе переходит в **Ia**. Однако наличие полосы при 1750 $см^{-1}$ (лактолная связь), и отсутствие полосы CO-группы показывают, что к-та **Ia** существует в лактоленольной форме $C_6H_5CH_2CONHC=C(OH)CO—O—CHOR$ (цикл) (**Iб**, R = H), что подтверждается также способностью **Iб** образовывать псевдоэфиры ($R=CH_3$, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, и др.) простым нагреванием к-ты со спиртом, даже *трет*-C_4H_9OH. Получен также псевдоанилид. Оксазольное кольцо **III** расщепляется аминами и с образованием N-замещ. 4-амино-2-оксо-3-фенилацетамидобут-3-енамидов $C_6H_5CH_2CONHC(=CH-NHR)COCONH_2$ (**IV**), которые циклизуются к-той в хлоргидраты оксопирролинов $C_6H_5CH_2CONH-C=C(OH)CONHCHNHR \cdot HCl$ (цикл) (**V**). Горячий спирт превращает **V** в эфиры $C_6H_5CH_2CONHC=C(OH)CONHCHOR$ (цикл) (**VI**). Для сравнения изучено действие анилина на 2-бензилоксазолальдегид-4 (**VII**); при этом образуется очевидно дианил $C_6H_5N=CHC(NHCOCH_2C_6H_5)=CHNH-C_6H_5$ (**VIII**). Приведены данные УФ-спектров **Iб**, **IV—VI** и **VIII**. Метиловый эфир **II**, т. пл. 55—56° (из петр. эф.). 9,5 *г* **II** в 95 *мл* эфира обрабатывают (т-ра < 0°) 5 *мл* HCN и затем 4,8 *мл* пиридина в 20 *мл* эфира, через 12 час. (0°) выделяют нитрил, который немедленно гидролизуют встряхиванием (45 мин.) с 30 *мл* конц. HCl, получают 2,6 *г* **III**, т. пл. 149—150° (обработка $NaHCO_3$; из этилацетата). 1 *г* **III** в 40 *мл* 0,5 н. NaOH оставляют на 12 час. в вакуум-эксикаторе над H_2SO_4, подкисляют и получают 0,654 *г* **Iб**, т. пл. 155—156° (из этилацетата-петр. эф.). Кипячением **Iб** в соответствующем спирте получены псевдоэфиры **Iб** (перечисляются R, время кипячения в час., т. пл. в °C): CH_3, 4, 117—118° (из бзл.); C_2H_5, 4, 175; *изо*-C_3H_7, 4, 126—128 (из эф.); *трет*-C_4H_9, 3, 136—138 (из эфира), $C_6H_5CH_2$, 8 (1,2 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ + 12 *мл* C_6H_6), 158—160. Из **I** ($R=C_2H_5$ и $C_6H_5CH_2$) действием CH_2N_2 в эфире-$CHCl_3$ получены 4-метоксипроизводные, т. пл. 110—111° и 113—114° (из бзл.-петр. эф.) соответственно. Из 50 *мг* **Iб** и 3 капель анилина в 2—3 *мл* спирта (кипячение несколько минут) получают 48 *мг* 2-анилино-2,5- дигидро-4- окси-5-оксо-3- фенилацетамидофурана, т. пл. 185° (разл.; из этилацетата). **III** кипятят в спирт. р-ре амина и получают **IV** (перечисляются кол-во граммов **III**, время нагревания в мин., амин, R у **IV**, выход в граммах, т. пл. в °C): 0,5, 15, NH_3 (насыщ. р-р при 0°), H, 0,46, 205—206 (разл.); 0,46, 60, 27 *мг* бензгидразида, C_6H_5CONH, 0,027, 193 (из сп.); 0,46, 20, 0,42 *г* $HCl \cdot H_2NCH_2COOC_2H_5$ (вместо спирта 28 *мл* 0,1 н. CH_3ONa в CH_3OH), $C_2H_5OOCCH_2$, 0,524, 133—135 (из бзл.); 0,5, 10, 0,4 *мл* анилина, C_6H_5, 0,704, 189—191. Из 100 *мг* **IV** (R = H) и спирт. HCl при прибавлении эфира получают 98 *мг* **V** (R = H) (**Va**), т. разл. 225—230°. Аналогично получен **V** ($R=C_2H_5OOCCH_2$) (**Vб**), выход 101 *мг*, т. пл. 145—147°. 660 *мг* **IV** ($R=C_6H_5$) обрабатывают 5 *мл* насыщ. р-ра HCl в спирте, упаривают в вакууме и растирают с водой, выход **VI** ($R=C_2H_5$) 470 *мг*, т. пл. 165° (разл.), который при действии CH_2N_2 дает 2-этокси-2,5-дигидро-4-метокси-5-оксо-3-фенилацетамидопиррол, т. пл. 166—168° (из

этилацетата). VI ($R = C_2H_5$) получен также из хлоргидратов Va, б и горячего спирта. Vб при кипячении 1—2 мин. с водой переходит в VI ($R = H$), т. пл. ~ 205°, который при кипячении (1 час) со спиртом дает VI ($R = C_2H_5$). VII и 1 *экв* анилина в спирте через 12 час. (или кипячение 1 час с 2 *экв* анилина) при прибавлении разб. HCl осаждает монохлоргидрат VIII, т. пл. 234° (разл.; из сп.). Б. Дубинин

68893. **Заметка о 2,3-диоксифенилаланине и 3-окси-8-метоксикумарине.** Рид, Гебхардтсбрауэр (Notiz über 2.3-Dihydroxy-phenylalanin und 3-Hydroxy-8-methoxy-cumarin. Ried Walter, Gebhardtsbauer Hans Georg), Chem. Ber., 1956, 89, № 12, 2933—2939 (нем.)

При конденсации 2-окси-метоксибензальдегида (I) с гиппуровой к-той (II) получается 2-фенил-4-(2-ацетокси-3-метоксибензаль)-оксазолон-5 (III), побочным продуктом является 3-бензоиламино-8-метоксикумарин (IV). При замене I на 2,3-диметоксибензальдегид (V) образуется только 2-фенил-4-(2,3-диметоксибензаль)-оксазолон-5 (VI). При расщеплении азлактонных колец III и VI с последующим гидрированием образуется 2-окси-3-метокси-(VII) и 2,3-диметокси-α-бензоиламиногидрокоричная к-та (VIII) соответственно, которые при действии HJ переходят в 2,3-диоксифенилаланин (IX). Попытки получения подобным образом триоксифенилаланина из замещ. I и V не увенчались успехом; так, синтезированные 2-окси-3-метокси-5-бензолазо-α-бензоиламинокоричная к-та (X) и 3,4-диметокси-6-нитро-α-бензоиламинокоричная к-та (XI) не восстанавливается в гидрокоричные к-ты; 2-фенил-4-(3,4,5-триметоксибензаль)-оксазолон-5 (XII) не расщепляется в соответствующую коричную к-ту; 2-фенил-4- (2-нитро-3-метокси-4-ацетоксибензаль)-оксазолон-5 (XIII) разлагается разб. NaOH с выделением NH_3, а его NO_2-группа каталитически не гидрируется вследствие стерич. препятствий; 3-метокси-4-окси-5-бензоилазобензальдегид (XIV) с II не образует азлактона. Смесь 17,9 *г* II, 15,2 *г* I, 8,2 *г* безводн. CH_3COONa и 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают (открытая чашка, ~100°, 45 мин.), после охлаждения осадок кипятят в 1 *л* воды и кристаллизуют из C_6H_6, получают IV, выход 8,4%, т. пл. 204° (из лед. CH_3COOH (XV)), из маточного C_6H_6-р-ра при упаривании выделяют III, выход 51%, т. пл. 160° (из XV). 15 *г* III в 1 *л* 10%-ного NaOH слабо (не кипятить!) нагревают до полного растворения, охлаждают и осторожно подкисляют конц. HCl, получают α-бензоиламино-2-окси-3-метоксикоричную к-ту, выход 79%, т. пл. 228° (переосаждение из щел. р-ра; из сп.), которая при гидрировании в 1 н. NaOH в присутствии скелетного Ni дает VII, т. пл. 201° (разл.; из XV). Из V аналогично III (нагревание 20 мин.) получают VI, выход 77%, т. пл. 165,5° (из XV). 10 *г* VI в 500 *мл* 1 н. NaOH (слабое нагревание до растворения) дают α-бензоиламино-2,3-диметоксикоричную к-ту, выход 82%, т. пл. 209° (из XV), которую переводят (аналогично получению VII) в VIII, выход ~100%, т. пл. 173° (из XV). 3 *г* VII или VIII, 2 *г* красного P, 15 *мл* HJ (*d* 1,7) и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 6 час., выливают в 1 *л* воды, примеси извлекают эфиром, избыток HJ осаждают 20%-ным р-ром $Pb(CH_3COO)_2$, фильтрат подщелачивают NH_4OH и получают Pb-соль IX, которую в воде обрабатывают H_2S, в фильтрат пропускают CO_2 для удаления H_2S, затем немного SO_2 и упаривают в вакууме, получают IX, выход 39%, т. пл. 248° (разл.; из воды, содержащей SO_2). 20 *г* неочищ. смеси III и IV в 250 *мл* 10%-ного NaOH кипятят 15 час.; разбавляют водой (р-р А) насыщают SO_2 до обесцвечивания, через 12 час. фильтрат с 70 *мл* конц. HCl нагревают (~100°, 4 часа) и получают 3-окси-8-метоксикумарин, выход 45%, т. пл. 179,5° (из XV); ацетильное производное, т. пл. 119°. При окислении р-ра А 20 *мл* 30%-ной H_2O_2 выделяют 2-окси-3-метоксифенилуксусную к-ту, выход 49%. К р-ру 15,2 *г* I и 8,5 *г* NaOH в 250 *мл* воды прибавляют при 15° диазораствор (из 9,3 *г* анилина, 10 *мл* конц. H_2SO_4, 50 *мл* воды и р-ра 6,9 *г* $NaNO_2$) и получают 2-окси-3-метокси-5-бензоилазобензальдегид (XVI), выход 92%, т. пл. 147,5° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 249—250° (из ацетона в присутствии CH_3COONa). XVI метилируют $(CH_3)_2SO_4$ и получают 2,3-диметокси-5-бензолазобензальдегид, выход 82%, т. пл. 97° (из 50%-ного сп.); ДНФГ, т. пл. 231° (из водн. пиридина). Из 18 *г* XVI, 10 *г* CH_3COONa, 9 *г* II в 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (~ 100° до растворения) получают 2-фенил-4-(2-ацетокси-3-метокси-5-бензолазобензаль)-оксазолон-5 (XVII), выход 64%, т. пл. 167° (из XV). К слабо кипящему 2 н. NaOH (1 *л*) прибавляют 45 мин. 20 *г* XVII и фильтрат на холоду подкисляют конц. HCl, отделяют X, выход 81%, т. пл. 211° (из лед. CH_3COOH). Аналогично XVII получают: 2-фенил-4- (2,3-диметокси-5- бензолазобензаль)-оксазолон-5, выход 80%, т. пл. 177°; XII (из 3,4,5-триметоксибензальдегида), выход 87%, т. пл. 165° (из сп.); XIII (из 2-нитроацетилванилина), выход 65%, т. пл. 169,5° (из бзл.), и 2-фенил-4-(3,4-диметокси-6-нитробензаль)-оксазолон-5, выход 92%, т. пл. 222° (из XV). Последний при осторожном нагревании в 2 н. NaOH дает XI, выход 30%, т. пл. 210° (из сп.). Из 15,2 *г* ванилина и 12 *г* NaOH аналогично XVI получают XIV, выход плохой, т. пл. 139° (из CH_3OH); ДНФГ; т. пл. 274° (разл.; из водн. пиридина).

Б. Дубинин

68894. **Синтез замещенных 2-оксазолидонов и их производные.** Желязков, Бикова, Зиколова (Синтеза на субституирани 2-оксазолидони и техни деривати. Желязков Л., Бикова Н., Зиколова Св.), Фармация (Бълг.), 1956, 6, № 6, 15—19 (болг.; рез. русск.)

С целью изучения фармакологич. действия синтезированы 3-R-4-метил-5-фенилоксазолидоны-2 (I), которые при гидролизе образуют 1-фенил-2-алкиламинопропанолы-1 (II). *Цис-* и *транс-*формы III (алкил = $= CH_2C_6H_5$) обладают спазмолитич. действием, одинаковым с папаверином. Na-соль I ($R = H$) (получена растворением 2 *г* I ($R = H$) в CH_3ONa (из 0,4 *г* Na и 15 *мл* CH_3OH) с последующей отгонкой CH_3OH) в 150 *мл* абс. ксилола нагревают до кипения, прибавляют 3,2 *г* этилового эфира бензосульфокислоты в 10 *мл* ксилола, кипятят 10 час., из фильтрата выделяют *цис*-I ($R = C_2H_5$) (Ia), выход 60%, т. пл. 44—47° (из воды). Аналогично получают следующие I (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C): *транс*-C_2H_5, 65, 42—45; *цис-изо*-C_3H_7, 70, 40—42.5: *транс-изо*-C_3H_7, 65, 69—71; *цис*-$CH_2C_6H_5$, 65, 99—102; *транс*-$CH_2C_6H_5$, 60, 75—78. Технич. Ia растворяют в 250 *мл* 0,25 н. KOH в 90%-ном спирте, кипятят 8 час., отгоняют спирт, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, обрабатывают 10%-ной HCl, затем 30%-ным р-ром NaOH и экстрагируют эфиром *dl*-*цис*-II (алкил = C_2H_5); хлоргидрат, выход 32%, т. пл. 150—155° (из абс. сп. и абс. эф.).

Ю. Розанова

68895. **Изучение серусодержащих гетероциклических соединений. VI. Производные 3-аминороданина.** Уэда, Ота (含イオウ複素環式化合物に關する研究. 第6報.3アミノローダニン誘導體について．上田寛幹, 大田正樹), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 10, 1628—1629 (японск.)

При р-ции 16,2 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$ с гидразиновой солью дитиокарбаминовой к-ты (из 10 *г* CS_2 и 16,7 *г* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$) при 20° в течение 10 мин. образуется не 3-аминороданин (I) (см. предыдущие сооб-

щения, РЖХим, 1957, 63557), а промежуточный $NH_2NHCSSCH_2COOC_2H_5$ (II), выход 84%, т. пл. 85—87° (из бзл.); при 0° р-ция не идет. Кипячение II с лед. CH_3COOH (10 мин.) приводит к I. При действии на спирт. р-р II C_6H_5CHO образуется $C_6H_5CH{=}NNHCSSCH_2COOC_2H_5$ (III), т. пл. 144—144,5° (из сп.). III получен также расщеплением 3-бензальаминороданина 10%-ным NaOH до $C_6H_5CH{=}NNHCSSCH_2COOH$ и последующей этерификацией этанолом в присутствии 3 капель конц. H_2SO_4 (кипячение 4 час.). Л. Яновская

68896. **3-*n*-толил-2,4-тиазолидон и его производные. Бхаргава, Састри** (3-p-tolyl-2 : 4-thiazolidione and its derivatives. Bhargava Prithwi Nath, Sastry M. Srinivasa), J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1955—1956, 6, № 2, 196—200 (англ.)

Взаимодействием *симм*-ди-*n*-толилтиомочевины (I) с $ClCH_2COOH$ (II) синтезирован 3-*n*-толил-2,4-тиазолидон (III). При конденсации III с ароматич. альдегидами и α-нитрозо-β-нафтолом получены соответствующие 5-арилиден-III (IV) и β-оксинафтил-α-имино-III (V). При р-ции III с солями диазония получены соединения, которым приписывается строение 5-арилазо-III. При окислении III образуется сульфон III (VI). Меркурированием III получен 3-ацетоксиртуть-*n*-толил-2,4-тиазолидон (VII); причем положение CH_3COOHg-группы в толильном радикале не установлено. Смесь 10 *г* I, 4—6 *г* II, 12—20 *г* лед. CH_3COOH (или 28 *мл* абс. спирта) и 10—20 *мл* конц. HCl кипятят 16,5 часа; получают III, выход 67,14%, т. пл. 162° (из воды). Строение III подтверждено щел. гидролизом (качественно обнаружены *n*-толуидин и $HSCH_2COOH$). Смесь 0,5 *г* III, 10 *мл* лед. CH_3COOH, 2 *мл* C_6H_5CHO и 1,5 *г* плавленого CH_3COONa нагревают 4 часа при 130—140° и получают IV (арилиден-C_6H_5CH), выход 70%, т. пл. 208° (из лед. CH_3COOH). Аналогично получены V, выход 71%, т. пл. 205°, и следующие IV (приведены арилиден, выход в %, т. пл. в °C): 2-$NO_2C_6H_4CH$, 80, 224; 3-$NO_2C_6H_4CH$, 50, 216; 3-HOC_6H_4CH, 82, 222; 2-HOC_6H_4CH, 62, 242; 4-$CH_3OC_6H_4CH$, 53, 204; 4-$(CH_3)_2NC_6H_4CH$, 67, 236; $C_6H_5CH{=}CHCH$, 45, 201; 4-HO, 3-$CH_3OC_6H_3CH$, 77, 235; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH$, 84, 194; 3,4-$CH_2(O)_2C_6H_3CH$, 91, 220. К р-ру *n*-$CH_3C_6H_4N_2Cl$ (из 1 *г* *n*-толуидина и 1,9 *г* $NaNO_2$) приливают при 0° р-р 1 *г* III в 20 *мл* лед. CH_3COOH, выливают на лед и получают 5-*n*-толилазо-III, т. пл. 195° (из сп.). Аналогично получены 5-*n*-сульфамидофенилазо-III, т. пл. >300° и 5-фенилазо-III, т. пл. 130°. К р-ру 1 *г* III в 20 *мл* лед. CH_3COOH и 15 *мл* абс. спирта прибавляют 1,5 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ в 15 *мл* воды, подкисленной CH_3COOH, и оставляют на ~12 час.; получают VII, т. пл. 310° (из сп.). При обработке 1 *г* III в 20 *мл* лед. CH_3COOH р-ром 1 *г* $KMnO_4$ в 40 *мл* воды при 0° получен VI, т. пл. 182° (разл., из абс. сп.). А. Кост

68897. **Некоторые аналоги 3-бензилроданина. Брадшер, Браун, Синклер** (Some analogs of 3-benzylrhodanine. Bradsher Charles K., Brown Frances C., Sinclair E. Faye), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 6189—6192 (англ.)

В связи с выявленной фунгицидной и бактерицидной активностями 3-бензилроданина (I) (РЖХим, 1956, 61577) синтезированы некоторые его аналоги: 3-бензилтиазолидиндионы-2,4 $RC_6H_4CH_2NCOSCH_2CO$ (II), в которых тионовая группа I заменена CO-группой, 3-бензилтиазолидинтионы-2 $RC_6H_4CH_2NCSSCH_2CH_2$ (III), отличающиеся от I отсутствием CO-группы в положении 4, изомер I 3-бензилтиазолидон-5-тион-2 (IV) и *n*-хлор-IV (IVa), а также 5-(β-оксиэтил)-3-бензил-4-метилтиазолидинтионы-2 $RC_6H_4CH_2NCSSC(CH_2CH_2OR')=CCH_3$ (V), имеющие общие черты I и витамина B_1. При испытаниях против *Aspergillus niger*, *B. subtilis* и *E. coli* (приведены данные) II—V не показали большей активности чем I. К CH_3ONa (из 0,1 *г-атом* Na и 100 *мл* CH_3OH) прибавляют р-р 0,1 *моля* тиазолидиндиона-2,4 в 50 *мл* горячего CH_3OH, затем 0,015 моля $RC_6H_4CH_2Cl$ и кипятят до образования нейтр. р-ра (5—24 часа). CH_3OH отгоняют, остаток обрабатывают водой и эфиром выделяют II (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/*мм* и т. пл. в °C (из сп.): H, 23, 146—149/1, 60,3—61; *n*-Cl, 46, —, 96,5—97,5; *o*-Cl, 15,5, 167—174/3, 49—51; *n*-O_2N, 20, —, 119,8—121; *м*-O_2N, 40, —, 124—125; *n*-CH_3, 45, —, 70,5—72; *o*-CH_3, 26, 165—166/2, 49—49,6; *м*-CH_3, 16, 163/2, 45,5—46,5. К $RC_6H_4CH_2NH_2$ (15 *г* для R = Cl) в 75 *мл* толуола медленно прибавляют 4,6 *мл* CS_2, кипятят до растворения осадка (выделение H_2S), отгоняют р-ритель и получают $S{=}C(NHCH_2C_6H_4R)$ (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C): *o*-Cl, 75,5, 128—129 (из сп.); *n*-Cl, 75, 140—141 (из сп.); 3,4-дихлор, 94, 139—140 (из CH_3OH); 2,4-дихлор, 89, 183—184 (из CH_3OH). Смесь полученных N,N′-*бис*-бензилтиомочевин (0,03 моля) и 8 *г* этиленбромида нагревают при 150—165°, отгоняют $C_2H_4Br_2$ в вакууме; остаток обрабатывают CH_2Cl_2, упаривают и эфиром осаждают бромгидрат $RC_6H_4CH_2NCH_2CH_2SC{=}NCH_2C_6H_4R$ (VI). Нагревание оснований VI (0,01 моля) с 0,04 моля CS_2 (запаянная в атмосфере N_2 трубка, 190—208°, 5 час.) приводит к III (перечисляются R, время нагревания в час., выход бромгидрата VI в %, т. пл. в °C, выход III в %, т. пл. в °C (из сп.)): H, 8,5, 45 (основание, т. кип. 207—211°/2 *мм*), 235,5—236, 57, 132,5—133; *o*-Cl, 11, 21 (основание т. кип. 190—220°/2 *мм*), 202—203, 39, 107,4—108,4; *n*-Cl, 145°, 7 час. и 160—180 26 часа, 46, 156,6—157, 40, 125—126; 3,4-дихлор, 26, 56,5, 189—190,5, 21 (при 190—220°), 137—138; 2,4-дихлор, 14, 77, 222—223, 20 (при 190—220°), 172—173. К смеси 58,5 *г* *n*-хлорбензиламина, 100 *мл* воды, 28 *г* 37%-ного CH_2O и 170 *мл* эфира прибавляют (~0°, 20 мин.) р-р 22 *г* KCN в 50 *мл* воды, через 1 час отделяют эфирный слой и р-ром HCl в эфире осаждают хлоргидрат N-*n*-хлорбензиламиноацетонитрила (VII), выход 56%, т. пл. 155—156° (из абс. сп.). 10 *г* N-бензиламиноацетонитрила (VIII) в 35 *мл* конц. HCl, насыщ. при 0° HCl выдерживают (~20°, 1 час), разбавляют водой и отделяют хлоргидрат N-бензиламиноацетамида (IX), выход 71%, т. пл. 232—233° (из абс. сп.; зависит от скорости нагревания). Аналогично из VII получают *n*-хлор-IX, выход 78%, т. пл. 207—208°. К 4 *г* IX в 3 *мл* CS_2 и 3 *мл* воды, порциями прибавляют 6 *г* K_2CO_3, размешивают (~ 20°, 8 час.), фильтрат подкисляют конц. HCl и отфильтровывают IV, выход 69,5%, т. пл. 99—99,5° (из хлф.-петр. эф.), который получен из VIII и CS_2 в CH_3OH при pH > 7. При кипячении с водой дает N-бензилглицин. Аналогично IV на *n*-хлор-IX (размешивают 16 час., прибавляют 4 *мл* воды) получают IVa, выход 65%, т. пл. 139—140° (растворение в $CHCl_3$, промывание 6 *M* HCl; их хлф.-петр. эф.). 0,0155 моля бензиламина, 20,3 *мл* воды, 0,67 *г* NaOH и 1,27 *г* CS_2 встряхивают до образования оранжевого р-ра, к фильтрату прибавляют 3 *г* 5-ацетокси-3-хлорпентанона, встряхивают, дитиокарбонат, извлекают эфиром и затем нагревают его (145°, 5—10 мин.) и получают V (R = H, R′ = COCH₃), 2 *г* которого при нагревании (~ 100°, 20 мин.) в 16 *мл* спирта с 16 *мл* 6 *M* HCl и упаривании в вакууме дают V (R = R′ = H). Аналогично получены другие V (перечисляются R, R′, выход в %, т. пл. в °C (из CH_3OH или сп.)): H, $COCH_3$, 62, 83—84; *o*-Cl, $COCH_3$ 54, 94—95; *n*-Cl, $COCH_3$ 52, 87—88; *n*-CH_3, $COCH_3$ 23, 67—67,5; H, H, 99, 73—73,5; *n*-Cl, H, 96, 103—104; *n*-CH_3, H, 72, 109,5—111. Б. Дубинин

68898. Получение 1,1-диокисей 2-ацил-3-оксо-4,5-бензо-1,2-тиазолинов (N-ацилсахаринов) для идентификации монокарбоновых кислот. Стивен, Стивен (The preparation of 2-acyl-3-oxo-4 : 5-benzo-1 : 2-thiazoline 1 : 1-dioxides (N-acylsaccharins) for the identification of monocarboxylic acids. Stephen Edith, Stephen Henry), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 492—493 (англ.)

N-ацилсахарины (I), легко получаемые из Na-соли сахарина (II) и хлорангидрида монокарбоновой к-ты, имеют определенную т-ру плавления и поэтому могут применяться для идентификации к-т. К 18,3 *г* сахарина в 170 *мл* спирта прибавляют C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na и 50 *мл* сп.) и отфильтровывают II. 0,5 *г* к-ты (1 моль) нагревают с $SOCl_2$ (1,5 моля), избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме, к остатку прибавляют II (1,25 моля) и нагревают 3 мин. Твердый продукт обрабатывают р-ром $NaHCO_3$ и отделяют I, выход ~100%. Перечисляются ацил, т. пл. в °С (из CH_3OH или этилметилкетона): ацетил, 196; пропионил, 212; бутирил, 170; изобутирил, 158; валерил, 115; изовалерил, 137; гексаноил, 92; гептаноил, 85; октаноил, 104; нонаноил, 112; деканоил, 91; додеканоил, 94; тетрадеканоил, 96; гексадеканоил, 100,5; октадеканоил, 103; бензоил, 165; *о, м, п*-толуил, 169, 137, 182 соответственно; *о, м, п*-хлорбензоил, 196, 154, 205; фенилацетил, 182; 1-нафтоил, 171; 2-нафтоил 183; *п*-анизоил, 138; *о*-метоксибензоил, 192; ветратроил, 202; феноксиацетил, 176. Б. Дубинин

68899. О новой группе хиноидных соединений ряда тиазола. Бейер, Крёгер, Берг, Бишофф, Цандер (Über eine neue Gruppe chinoider Verbindungen der Thiazolreihe. Beyer H., Kröger C.-F., Berg G., Bischoff Ch., Zander M.), Wiss. Z. E. M. Arndt-Univ. Greifswald, 1955—1956, 5, № 3-4, 249—252 (нем.)

При окислении 2-анилино-4-фенилтиазола (I) действием PbO_2 в C_6H_6 или лучше в трихлорэтилене вместо ожидавшегося *симм*-дифенил-ди-(тиазолил-2)-гидразина образовался окрашенный в синий цвет 4,4′-дифенил-5,5′-тиазолониледнианил-2,2′ (II). С N-ацетильным производным I эту р-цию провести не удалось. Синтез замещ. гидразина мог быть осуществлен лишь после блокирования положения 5 введением заместителя, напр. при применении в качестве исходного в-ва 2-анилино-4,5-диметилтиазола. Окисление I в нейтр. среде, по мнению авторов, протекает аналогично окислению дифениламина в кислой среде: сначала образуется 2,2′-дианилино-4,4′-дифенилдитиазолил-5,5′ (III), который затем дегидрируется во II. Выделить III при окислении I не удается и для его получения II восстановлен в диоксане Zn и CH_3COOH или же III синтезирован нагреванием эквимолекулярных кол-в I и II. Для доказательства строения III получен другим путем — сплавлением 2,2′-диамино-4,4′-дифенилдитиазолина-5,5′ с 2 молями $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$. Подобно I с образованием синих «хиноидных» соединений окисляются 2,2′-дитиазолиламины (действием PbO_2 в C_6H_6), N,N-дифенил-N′-(тиазолил-2)-гидразины ($FeCl_3$ в ацетоне или сп.) и (тиазолил-2)-гидразоны некоторых кетонов ($FeCl_3$ в ацетоне или сп.). Для осуществления этих р-ций необходимо, чтобы положение 5 тиазолового ядра было свободно и чтобы в положении 2 находилась замещ. аминогруппа с одним свободным атомом H; впрочем, 2-метиламинотиазолы окислить подобным образом не удается. Строение «хиноидного» соединения (IV), получаемого при окислении (4-фенилтиазолил-2)-гидразона ацетофенона, доказано синтезом из 1,4-дифенил-2,3-дибромбутандиона-1,4, из которого конденсацией с 2 молями тиосемикарбазона ацетофенона сначала получено соответствующее дигидросоединение, окрашенное в желтый цвет; это дигидросоединение окисляется в IV уже при нагревании с пиридином. Для соединений, основным скелетом которых является 5,5′-дитиазолониледнимин-2,2′, авторы предлагают тривиальное наименование «тиазоловый синий». Г. Браз

68900. Цианиновые красители ряда нафтодитиазола. Стеценко А. В., Иванова В. И., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 6, 772—775

Получены цианиновые красители, содержащие в качестве гетероостатка нафтодитиазол. Исходный 2,2′-диметилбензтиазоло-(5′,4′-4,5)-бензтиазол (I) получен ацетилированием диаминонафталина (II), сплавлением 1,5-диацетиламинонафталина (III) с P_2S_5 и окислением 1,5-дитиоацетиламинонафталина (IV) в I по Якобсону. Из йодметилата I (V) обычными способами получены тиацианины: (3-метил-2′-метилбензтиазоло-5′,4′-4,5- бензтиазол-2)-(3-метилбензтиазол-2)- метинцианинйодид (VI), *бис*-(3-метил-2′-метилбензтиазоло-5′,4′-4,5-бензтиазол-2)-триметинцианинйодид (VII), (3-метил-2′-метилбензтиазоло-5′,4′-4,5-бензтиазол-2)-(3-этилбензтиазол-2)-триметинцианинйодид (VIII), (3-метил-2′-метилбензтиазоло-5′,4′-4,5-бензтиазол-2)-(3-метилбензоксазол-2)-триметинцианинйодид (IX), 3-метил-2′-метилбензтиазоло- 5′,4′-4,5- бензтиазол-2)- (3-этил- 6,7-бензобензтиазол-2)-триметинцианинйодид (X), 3-метил-2′-метилбензтиазоло-5′,4′-4,5-бензтиазол-2)-(1-этилхинолин-2)-триметинцианинйодид (XI), йодметилат 2-*п*-диметиламиностирил-2′-метилбензтиазоло-5,4-4,5-бензтиазола (XII). Теплый бензольный р-р II обрабатывают $(CH_3CO)_2O$ и получают III, выход 51%, т. пл. 360°. 5 *г* III, 3,9 *г* P_2S_5, 8 *мл* сухого C_5H_5N нагревают 1,5 часа при 140—150°, экстрагируют 2 н. р-ром NaOH, осаждают CO_2 и получают IV, выход 72%, т. пл. 149°. Р-р 4,5 *г* IV в 109 *мл* 2 н. NaOH добавляют по каплям к р-ру 27 *г*. $K_3Fe(CN)_6$ в 117 *мл* воды в течение 1 часа при т-ре 3° и через 12 час. получают I, выход 96%, т. пл. 272° (разл., из бзл.). 2,1 *г* I и 4 *г* $(CH_3)_2SO_4$ нагревают при 100° 3 часа, промывают бензолом, осаждают из водн. р-ра KJ и получают V, выход 59%, т. пл. 270° (разл., из водн. сп.). 0,3 *г* V, 0,2 *г* метилметосульфата 2-метилмеркаптобензтиазола, 0,15 *г* безводн. CH_3COONa (XIII) и 4 *мл* абс. спирта кипятят 1 час и получают VI, выход 36%, т. пл. 339—340° (из сп.). 0,2 *г* V, 0,2 *г* $HC(OC_2H_5)_3$, 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин. и получают VII, выход 58%, т. пл. 247°. 0,3 *г* V, 0,36 *г* йодэтилата 2-ω-ацетанилидовинилбензтиазола, 0,3 *г* XIII, 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают при т-ре 100° 30 мин. и получают VIII, выход 25%, т. пл. 216° (разл., из сп.). 0,2 *г* V, 0,2 *г* йодметилата 2-ω-ацетанилидовинилбензоксазола, 0,15 *г* XIII и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин. и получают IX, выход 58, т. пл. 207° (из сп.). Аналогично из 0,2 *г* V, 0,22 *г* йодэтилата 2-ω-ацетанилидовинил-6,7-бензобензтиазола, 0,15 *г* XIII и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают X, выход 38%, т. пл. 181° (разл., из сп.). Из 0,2 *г* V, 0,28 *г* йодэтилата 2-ω-ацетанилидовинилхинолина, 0,15 *г* XIII и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают XI, выход 62%, т. пл. 203—204° (разл., из сп.). 0,3 *г* V, 0,11 *г* *п*-диметиламинобензальдегида и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин. и получают XII, выход 83%, т. пл. 241—242° (разл., из сп.). Л. Лукашина

68901. Цианиновые красители из изомерных диметилтиазолобензтиазолов. Куприянов А. И., Стеценко А. В., Сыч Е. Д., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 6, 760—766

Окислением 2-метил-6-тиоацетиламинобензтиазола (I) получен 2,2′-диметилтиазоло-(5′,4′-5,6)-бензтиазол (II). Изомерный ему 2,2′-диметилтиазоло-(4′,5′-5,6)-бензтиазол (III) получен окислением дитиоацетил-

фенилендиамина. Из четвертичных солей (ЧС) II и III, в том числе этил-*n*-толуолсульфонатов II (IV), III (V), 2-метил-5-фенилтиазола (VI), 2-метил-5-β-нафтилтиазола (VII), 2-метилмеркаптохинолина (VIII), йодэтилатов 2-метилмеркаптобензтиазола (IX), III (X), метилметосульфата 2-метилмеркаптобензтиазола (XI), ацетанилидовинильных производных йодметилата бензоксазола (XII), бензтиазола (XIII), хинолина (XIV), α-нафтотиазола (XV) и этил-*n*-толуолсульфонатов β-нафтотиазола (XVI), α-нафтооксазола (XVII), III (XVIII), анилидовинильного производного этил-*n*-толуолсульфоната III (XIX) и дийодэтилата II (XX) синтезированы моно-, три-, пентаметинцианиновые и стириловые красители. 25 *г* 2-метил-6-ацетаминобензтиазола сплавляют в толуоле с 15 *г* P_2S_5 1,5 часа при 130—135°, плав извлекают 10%-ным NaOH, частично нейтрализуют, осаждают CO_2 и получают I, т. пл. 208° (из сп.). 23 *г* I и 21 *г* NaOH растворяют в 105 *мл* воды и 25 *мл* спирта, добавляют к р-ру 78,4 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 300 *мл* воды, осадок отфильтровывают, промывают водой и получают 16 *г* II, т. пл. 121° (из сп.). 1 *г* II и 1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3C_2H_5$ (XXI) нагревают 3 часа при 130° и получают 0,9 *г* IV. 2 *г* II и 4 *г* XXI нагревают 13 час. при 130° и 1 час. при 150°, к водн. р-ру соли добавляют KJ и получают XX, выход 42%, т. пл. 230°. 1,1 *г* III и 1,4 *г* $(CH_3)_2SO_4$ нагревают 2 часа при 100°, водн. р-р осаждают KJ и получают йодметилат III, выход 73,%, т. пл. 235° (из воды), аналогично получают X, выход 42%, т. пл. 238°. 1 *г* V, 1 *г* $C_6H_5N{=}CHNHC_6H_5$ и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (XXII) нагревают до 120° 10 мин., осаждают эфиром, получают XVIII, выход 14%. Аналогично в C_5H_5N (XXIII) получают XIX, т. пл. 259° (разл., из сп.). Монометинцианины получены нагреванием компонентов в абс. спирте в присутствии безводн. CH_3COONa (указаны компоненты, время нагревания в мин., выход красителя в %, т. пл. в °C): IV + IX, 60, 26, 273; IV + VIII, 30, 9, —; V + IX, 60, 62, 293—294°. Симметричные триметинцианины получены нагреванием ЧС с эфирами ортомуравьиной (XXIV), ортоуксусной (XXV) и ортопропионовой (XXVI) кислот в XXIII или XXII. Несимметричные красители синтезированы из ЧС и ацетанилидовинильных производных ЧС нагреванием их в XXIII или XXII. Указаны компоненты, р-ритель, время нагревания в мин., выход красителя в %%, т. пл. в °C: IV + XXIV, XXIII, 40, 62, 267; IV + XII, XXII, 30, 31, 250; IV + XIII, XXII, 25, 58, 251; IV + XV, XXII, 25, 20, 253; IV + XIV, XXII, 20, 38, 264; V + XXIV, XXIII, 40, 60, 270; V + XXV, XXIII, 35, 16, 287; V + XXVI, XXII + XXIII, 45, 19, 267, VI + XVIII, XXIII, 40, —276; VII + XIX, XXII + XXIII, 40, 61, 256; V + XVII, XXII + XXIII, 5, 16, 273; V + XIII, XXII + XXIII, 25, 31, 273; V + XVI, XXII + XXIII, 40, 30, 256, X + XIV, XXII + XXIII, 20, 34, 280. Нагреванием IV с хлоргидратом аниланилида акролеина в XXIII с несколькими каплями $(C_2H_5)_3N$ в течение 10 мин. получен пентаметинцианин с выходом 39%, т. пл. 213°. Аналогично из V получен краситель с выходом 40%, т. пл. 245°. При конденсации V с хлоргидратом аниланилида глутаконового диальдегида получен краситель с выходом 12%, т. пл. 212°. Нагреванием V в XXIII с *n*-диметиламинобензальдегидом (XXVII) в течение 20 мин. получен краситель с выходом 29%, т. пл. 234°. Аналогично из VIII и XXVII получен краситель с выходом 92%, т. пл. 255°, а из двучетвертичной соли II и XXVII — *бис*-*n*-диметиламиностириловый краситель с выходом 36%, т. пл. 263°. Л. Лукашина

68902. Конденсация азометинов с сероводородом и альдегидами. Коллинс, Греймор (The condensation of azomethines with hydrogen sulphide and aldehydes. Collins D., Graymore J.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 9—10 (англ.)

В развитие работы авторов (РЖХим, 1954, 44651) из азометинов общей ф-лы *цикло*-$C_6H_{11}N{=}CHR$ (I, где **а** R = C_6H_5, **б** R = $C_6H_4CH_3$-*n*, **в** R = $C_6H_4OCH_3$-*n*), CH_2O и H_2S получены соответствующие 2-R-5-циклогексил-5,6-дигидродитиазины-1,3,5 $C_6H_{11}NCH_2SCHRSCH_2$ (IIа—в). IIа образуется также при конденсации N-метиленциклогексиламина (III), H_2S, CH_2O в присутствии бензальдегида. Вероятно в первом случае из Iа образуется сначала III, так как в продуктах р-ции обнаружен C_6H_5CHO. Метод был применен к бензилиденовым производным $RN{=}CHC_6H_5$ (IV, где **а** R = CH_3, **б** R = C_2H_5, **в** R = $C_6H_5CH_2$), при этом синтезированы соответствующие дигидродитиазины $RNCH_2SCH(C_6H_5)SCH_2$ (Vа—в). Vа не удалось разделить на оптич. антиподы, что должно иметь место в случае образования вместо Vа изомерного 6-метил-5-фенилпроизводного. Смесь эквивалентных кол-в ароматич. альдегида и амина растворяют в эфире, промывают 2%-ной CH_3COOH и р-ром $NaHCO_3$ и выделяют I (перечисляются т. кип. и т. пл. в °C): **а**, 280, 17; **б**, 312, —; **в**, 319, 12. В р-ре 4 *мл* 40%-ного CH_2O и 5 *г* Iа—в или IVа—в в 25 *мл* спирта пропускают H_2S и получают следующие II или V (перечисляются в-во, выход в *г*, т. пл. в °C (из сп.), т. пл. хлоргидрата (получен в C_6H_6 + HCl) в °C): IIа, 6,5, 138, 178; IIб, 6,2, 127, 120; IIв, 6,2, 166, 162; Vа, 4, 167, 182; Vб, 1,8, 129, 192; Vв, 0,8, 147, 161. Из 10 *г* Vа и 11,1 *г* камфорсульфокислоты в кипящем ацетоне получают (+)-камфор-10-сульфонат, т. пл. 175—177° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ 25,5° (в хлф.). IIа при гидролизе 20%-ной H_2SO_4, дает H_2S, β-тритиобензальдегид, тритиоформальдегид, CH_2O, C_6H_5CHO и $C_6H_{11}NH_2$. Б. Дубинин

68903. Получение винильных магнийорганических соединений. Норман (Sur la préparation des organo-magnésiens vinyliques. Normant Henri), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 728—733 (франц.)

Приведен обзор работ по синтезу в-в типа >C==CRMgX, в том числе со связью C=C в цикле. Из RC_6H_4Cl (I) и Mg в тетрагидрофуране (II) получены RC_6H_4MgCl, превращенные действием добавленного реагента в следующие в-ва (приведен R, реагент, продукт р-ции, выход в %): H (Iа), вода, C_6H_6, 95; H, C_6H_5CHO, $C_6H_5CHOHC_6H_5$ 84—88; H, $CH(OC_2H_5)_3$, $C_6H_5CH(OC_2H_5)_2$, 75; H, CO_2, C_6H_5COOH 83; *n*-CH_3, CO_2, *n*-$CH_3C_6H_4COOH$, 50; *n*-$(CH_3)_2CH$ (Iб), $CH(OC_2H_5)_3$, *n*-$(CH_3)_2CHC_6H_4CH(OC_2H_5)_2$, 62; Iб, $(CH_3)_2SO_4$, *n*-$(CH_3)_2CHC_6H_4CH_3$, 90; *n*-CH_3O, $(CH_3)_2SO_4$, *n*-$CH_3OC_6H_4CH(OC_2H_5)_2$, 58; из α-нафтилхлорида после р-ции с Mg и карбоксилирования получена α-нафтойная к-та, выход 64%. α-Хлор (или бром)тиофен и α-бромфуран нормально реагируют с Mg. Iа взаимодействует с Mg труднее, чем C_6H_5Br; C_6H_5F с Mg не реагирует. При нагревании р-ра RMgX (R — насыщ. жирный радикал) в II при 190—200° и последующем гидролизе образуются $R(CH_2)_4OH$. Так, исходя из C_4H_9MgCl получен октанол-1, т. кип. 95—96°/19 *мм*, и из C_2H_5MgBr — гексанол-1, т. кип. 158—160°. Изучено влияние р-рителей на примере р-ции $CH_3CH{=}CHBr$ (III) с Mg (50—60 *мл* р-рителя на 0,1 *г-атома* Mg) с дальнейшим выделением соответствующего спирта после р-ции с ацетоном или $C_6H_{13}CHO$. Р-рители могут быть разделены на 3 группы: A) II, 2-CH_3-II, тетрагидропиран, диэтиловый или дибутиловый эфир диэтиленгликоля; B) *изо*-$C_5H_{11}OCH_3$, $C_6H_5CH_2OCH_3$, *изо*-$C_3H_7OCH_3$, $(C_4H_9)_2O$, $(C_2H_5)_2O$, анизол, метилаль, анизол-эфир (3 : 1), эфир-II (1 : 1), диметиловый эфир диэтилен- или триэтиленгликоля; C) диоксан, диоксолан, диметиланилин, кумол, N-метилморфолин и др. Р-ция III с Mg в A начинается легко и идет при 40—50°, при этом образуется прозрачный р-р; в B начало р-ции затруднено (можно начинать р-цию в A, заменив его затем

на В); в С р-ция идет плохо с образованием многих побочных продуктов. В **II** $CH_2{=}CHMgBr$ получают с выходом 95—97%. Р-ция $C_6H_5CH{=}CHBr$, $C_6H_5CBr{=}CH_2$ и $C_6H_5(CH_3)C{=}CHBr$ с Mg требует бо́льшего разведения и понижения т-ры р-ции до 30—40°. К 0,1 *г/атома* Mg в виде мелких стружек под 25—30 *мл* **II** добавляют J_2 или $HgCl_2$, или несколько капель C_2H_5Br, CH_3J и т. п., а затем 0,5 *мл* **I**, после начала р-ции при 40—50° добавляют 0,1 моля **I** в 25—30 *мл* **II**, затем нагревают 0,5—1 час при 70—80°, охлаждают до ~ 20° при перемешивании. И. Леви

68904. Взаимодействие циклопропановых углеводородов с солями окиси ртути. V. Действие ацетата ртути на метилциклопропан и 1,1-диметилциклопропан. Левина Р. Я., Костин В. Н., Тартаковский В. А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 11, 2998—3004

$Hg(OCOCH_3)_2$ (**I**) в воде или CH_3OH при 18—20° реагирует с 1,1-диметил-(**II**) и метилциклопропаном (**III**) с разрывом цикла и образованием γ-меркурированных спиртов $(CH_3)_2C(OR)CH_2CH_2HgX$ (**IV**) и CH_3-$CHONCH_2CH_2HgX$ (**V**). В 150 *г* изопрена, охлажд. льдом с солью, пропускают HBr до привеса 180 *г*, спустя сутки выделяют 1-бром-3-метилбутен (**VI**), выход 82%, т. кип. 60—65°/70 *мм*. Аналогично из **VI** синтезирован 1,3-дибром-3-метилбутан (**VII**), выход 88%, т. кип. 70°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5062. К 450 *г* Zn-пыли в 1 *л* 75%-ного спирта при 70—80° прибавляют по каплям р-р **VII** в спирте и одновременно отгоняют **II**, который затем встряхивают при 0° с 1%-ным р-ром $KMnO_4$ и перегоняют над Na, выход **II** 68%, т. кип. 20—21°/748 *мм*, $n^{20}D$ 1,3658, d_4^{20} 0,6671. Так же получен **III**, выход 85%. Встряхиванием 25 *г* **II**, 110 *г* **I** и 400 *мл* воды до исчезновения иона Hg с последующей отгонкой воды и CH_3COOH в вакууме получен маслообразный **IV** (R = H, X = $OCOCH_3$) (**VIII**), выход 75%. Подобным же образом в CH_3OH из **I** получен **IV** (R = CH_3, X = $OCOCH_3$) (**IX**), выход 82%. Обменными р-циями из **VIII** получены следующие **IV** (R = H) (указаны X, выход в %, т. пл. в °C): Cl (**X**), 92, 59—60; Br, 90, 92—93; J, 80, 119—120. Из **IX** синтезированы следующие **IV** (R = CH_3): Cl, 90, 42—43; Br, 85, 45—46; CNS, 75, 37—38; CN, 64, 40—41; J, 62, —. Аналогично **IV** из **III** и **I** в воде получен с выходом 80% **V** (X = $OCOCH_3$) (**XI**), из которого обменными р-циями получены следующие **V**: Cl (**XII**), 85, 95—96; Br, 80, 114—115; CNS, 85, 65—66. **VIII** и **XI** симметризованы щел. станнитом Na, получены ди-(3-окси-3-метилбутил)-ртуть, выход 80%, т. пл. 81° (из водн. сп.), и ди-(3-оксибутил)-ртуть, выход 85%, т. кип. 174—176°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5461. К охлажд. эфирному р-ру C_2H_5MgBr (**XIII**) (из 12 *г* C_2H_5Br) прибавляют эфирный р-р (1 : 5) 12 *г* **X**, кипятят 1,5 часа, эфир декантируют (р-р А), остаток промывают эфиром и разлагают 2 н. CH_3COOH, получен *трет*-$C_5H_{11}OH$, выход 62%. Из р-ра А выделен C_2H_5HgCl (**XIV**) и $(C_2H_5)_2Hg$ (**XV**). Аналогично из **XII** и **XIII** получены *втор*-C_4H_9OH, выход 65%, **XIV** и **XV**. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 8095. Ф. Величко

68905. Свойства этиленовых углеводородов. Получение и кристаллизация 2-оксипропилмеркурпропионата. Мартинес-Кордон (Propiedades de los hidrocarburos etilénicos. Preparación y cristalización del propionato de mercuri-propanol. **Martinez Cordon J. L.**), Combustibles, 1954, **14**, № 75-76, 229—234 (исп.)

Изучено действие олефинов на Hg-соли карбоновых к-т. Описано получение $C_2H_5COOHgCH_2CH(OH)CH_3$ (**I**) медленным пропусканием C_3H_6 через водн. р-р $(C_2H_5COO)_2Hg$. К 500 *мл* 1 *М* C_2H_5COOH добавляют HgO и пропускают C_3H_6, фильтрат упаривают в вакууме при 35°, получают 166 *г* неочищ. **I**. 7 *г* неочищ. **I** растворяют в 10 *мл* ацетона, через 24 часа фильтрат охлаждают до —80°, отделяют выделившееся масло, которое снова растворяют в 5 *мл* безводн. ацетона и повторяют операцию, после чего р-р медленно выливают при непрерывном перемешивании к 6 *мл* эфира, охлажд. до —15°, через несколько часов выпадает мелкокристаллич. **I**, т. пл. 54°. Медленно добавляют 1 моль KBr к щел. р-ру **I**, в фильтрат пропускают CO_2 и отделяют $CH_3CH(OH)CH_2HgBr$ (**II**), т. пл. 76° (из водн. сп.). Приведено подробное описание анализа **I**—**II**. И. Гонсалес

68906. Обменные реакции стереоизомерных ртутных производных стильбена. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Волькенау Н. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 2, 162—171

Подтверждено правило о сохранении геометрич. конфигурации в р-циях электрофильного и радикального обмена (Несмеянов А. Н. и Борисов А.Е., Докл. АН СССР, 1948, **60**, 67). При взаимодействии *цис*-(**I**) и *транс*-α-меркурбисстильбенов (**II**) (РЖХим, 1955, 28982) с $TlCl_3$ образуются с выходом 87—98% *цис*-α-хлормеркурстильбен (**III**), т. пл. 130—131 (из **I**), *транс*-α-хлормеркурстильбен (**IV**), т. пл. 140—141°, и *транс*-α-хлорстильбен (из **II**) и TlCl. Под действием сплава Sn/Na (15% Na) **III** и **IV** переходят соответственно в **I**, выход 97%, и **II**, выход 77%. Из **IV** при этом образуется немного *транс*-стильбена (**V**). С безводн. $SnCl_2$ в спирте и без р-рителя **II** не реагирует, а **IV** в спирте превращается в **II**; в ацетоне из **II** и из **IV** при действии $SnCl_2$ образуется **V**. **I** и **III** в спирте при 80° с $SnCl_2$ дают только **V**; те же в-ва в ацетоне при 80° образуют треххлористое *цис*-α-стильбенилолово (**VI**), т. пл. 109—110°, и 20—30% *цис*-стильбена (**VII**), а при ~ 20° дают смесь **VI**, **VII** и двухлористого ди-α-стильбенилолова (**VIII**). **VI** и **VIII** выделены после гидролиза водн. NH_3 в виде *цис*-α-стильбенилстанновой к-ты (**IX**), т. пл. 157—160°, и окиси *цис*-ди-α-стильбенилолова (**X**), не плавится выше 300°. При обработке $SOCl_2$ из **IX** и **X** получается **VI**. При взаимодействии **VI** с $HgCl_2$ в спирте образуется 87% **III**. Из **IX** или **X** и HgO (кипячение в сп.) получен **I** (89 и 67%). При взаимодействии **II** с $HgBr_2$ в спирте образуется 98% *транс*-α-броммеркурстильбена, т. пл. 157—158° (**XI**). В тех же условиях из **I** получено 99% *цис*-α-броммеркурстильбена, т. пл. 118—120° (**XII**). Симметризация **XI** KJ приводит к **II** (99%), а **XII** — к **I** (53%). При симметризации станнитом натрия **III** и **XII** превращаются в **I** (95%), а **IV** и **XI** в **II** (65—70%). Симметризация аммиаком **IV** и **XI** дает **II** (60%), а **III** и **XII**— **I** (88%). **I**—**IV**, **VI**, **X**—**XII** превращены с помощью диоксандибромида (**XIII**) в исходные α-бромстильбены. Так при взаимодействии **II** с **XIII** при ~20° образуется **XI** и *транс*-α-бромстильбен (**XIV**), а при кипячении в диоксане — только **XIV**. **IV** и **XI** в тех же условиях образуют **XIV**. При действии Br_2 на **II** уже при ~20° образуется **XIV** с выходом 91%. При р-ции **I** с **XIII** на холоду образует **XII** и *цис*-α-бромстильбен (**XV**). **III** и **XII** образуют **XV** на холоду, а **VI**, **IX** и **X** дают **XV** при нагревании в C_6H_6 до 70°. Т. Толстая

68907. Оксимеркурирование алкенов. Райт (Oxymercuration of alkenes. **Wright George F.**), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, **65**, № 5, 436—453 (англ.)

Подробный обзор, посвященный строению продуктов, образующихся при действии солей Hg^{2+} на олефины, в том числе на в-ва типа стильбена, циклогексена и т. д., в водн. и спиртовой среде. Я. Комиссаров

60908. Реакция диазометана с трехфтористым бором в газовой фазе. Губо, Роведдер (Die Reaktion von Diazomethan mit Bortrifluorid in der Gasphase. **Goubeau Josef, Rohwedder K. H.**), Liebigs Ann. Chem., 1957, **604**, № 1-3, 168—178 (нем.)

При р-ции CH_2N_2 с большим избытком BF_3 в газовой фазе при —40 до —60° образуется с почти колич. выходом F_2BCH_2F (I), т. пл. —47°, т. кип. +7° (экстраполировано). I устойчив при хранении в твердом состоянии в стекле. В жидком виде разъедает стекло. В газовой фазе I мономерен, в жидком и твердом состоянии I ассоциирован, на что указывает значение константы Трутона и ИК-спектр. На основании ИК-спектра I в твердом состоянии установлено сильное обменное взаимодействие атома F, связанного с C, с атомом B другой молекулы I. Приведены колебательные спектры твердого и газообразного I по сравнению с CH_3BF_2. С. Иоффе

68909. **Реакции хлоргидратов аминов с эфиратом трехфтористого бора. Мьюттертис** (Reactions of amine hydrochlorides with boron trifluoride-etherates. Muetterties E. L.), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 4, 265—266 (англ.)

При р-ции $BF_3\cdot O(C_2H_5)_2$ (I) с хлоргидратами (ХГ) $(NH_2CH_2)_2$ (II), $NH_2(CH_2)_6NH_2$ (III) или NH_2NH_2 (IV) при 60—100° получены $B(OC_2H_5)_3$, C_2H_5Cl и фторбораты аминов, причем II и III образуют дифторбораты, а IV — монофторборат. Аналогично реагируют ХГ аминоспиртов. Взаимодействие I с $NH_2OH\cdot HCl$ протекает значительно быстрее, чем с ХГ II—IV, продуктом р-ции является $F_3B\cdot NH_2OH$ (V), который в воде постепенно превращается в $NH_3OH^+BF_3OH^-$. (V) гидролизуется в ~5 раз скорее, чем $F_3B\cdot NH_3$ (см. РЖХим, 1955, 9547). При 180° V быстро разлагается на BF_3, N_2O, N_2, неидентифицированный газ и твердый остаток, содержащий, вероятно, NH_4BF_4. П. Аронович

68910. **Дальнейшие исследования системы бутенильные соединения — треххлористый бор. Джеррард, Лапперт, Силвер** (Further investigations in the butenyl-boron trichloride system. Gerrard W., Lappert M. F., Silver H. B.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1647—1652 (англ.)

В развитие исследования (см. РЖХим, 1957, 54438, 60619) изучены хим. свойства $B(OR)_3$ (I), $BCl(OR)_2$ (II) и BCl_2OR (III), в которых R = 1-метилаллил (R^1), бутен-3-ил (R^2) или 3-метилаллил (R^3). Введение CH_3-группы в 1- или 3-положение аллильной группировки значительно повышает электронодонорные свойства (ЭС) группировки. ЭС R^1 и R^3 являются промежуточными между ЭС *втор*- и *трет*-C_4H_9-групп. R^2 обладает более слабыми ЭС, чем R^1 и R^3, но более сильными по сравнению с ЭС *н*-C_4H_9-группы. Р-цией $B(OR^2)_3$ с BCl_3 получены $BCl(OR^2)_2$ (IIб) и BCl_2OR^2 (IIIб). При действии BCl_3 на $B(OR^1)_3$ (Iа) и $B(OR^3)_3$ (Iв) не удалось выделить соответствующие II и III, которые, по-видимому, распадаются по ур-ниям: $3BCl(OR)_2 \rightarrow 3RCl + B_2O_3 + B(OR)_3$ и $3BCl_2OR \rightarrow 3RCl + B_2O_3 + BCl_3$. При действии HCl на Iа и Iв и при распаде $RCl(OR^1)_2$ (IIа), $BCl(OR^3)_2$ (IIв), BCl_2OR^1 (IIIа) и BCl_2OR^3 (IIIв) выделяется смесь RCl, имеющая постоянный состав: 66,5 ± 2,5% R^3Cl и 33,5 ± 2,5% R^1Cl, на основании чего сделан вывод, что указанные р-ции протекают по механизму S_N1[1]. При гидролизе и алкоголизе Iа и Iв не наблюдается аллильной перегруппировки, что свидетельствует о разрыве связи B—O, а не C—O, исключением является алкоголиз Iв *н*-октанолом (IV), при котором частично разрывается связь C—O. R^3OH получен из $CH_3CH{=}CHCHO$ действием $LiAlH_4$, одновременно образуется $R_2{}^3O$. R^2OH получен с низким выходом пропусканием паров CH_2O в $CH_2{=}CHCH_2MgBr$. Кипячением 3 молей R^1OH, 1 моля $B(OH)_3$ и 30 *мл* C_6H_6 получен Iа, выход 73%, т. кип. 78°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4177, d_4^{18} 0,8717. Так же синтезирован Iв, выход 81%, т. кип. 112/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4428, $d_4^{15,5}$ 0,9160. К р-ру 8,11 *г* R^2OH в 25 *мл* *н*-C_5H_{12} прибавляют за 10 мин. при —80° р-р 4,3 *г* BCl_3 в 10 *мл* *н*-C_5H_{12}, охлажд. до —35°, получен $B(OR^2)_3$, выход 94%, т. кип. 112°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4332, d_4^{22} 0,8925. В тех же условиях прибавляют BCl_3 к R^1OH, через 15 час. (20°) выделяют 4,6% Iа и 94% $B(OH)_3$; в отсутствие р-рителя и быстром удалении HCl выход Iа 58%. Добавлением R^3OH к BCl_3 при —80° получают смесь R^1Cl и R^3Cl с выходом 70% и $B(OH)_3$, выход 98%. Прибавляют 0,03 моля воды к 0,01 моля Iа, выход R^1OH 96,3%. При гидролизе Iв выход R^3OH 99%. Добавляют 7,8 *г* IV к 4,48 *г* Iа и выделяют R^1OH с выходом 97% и $(н\text{-}C_8H_{17}O)_3B$ (Iг) с выходом 72,3%, т. кип. 222°/28 *мм*. При действии IV на Iв получено 87% смеси R^1OH и R^3OH и Iг, выход 92%. При действии HCl (газа) при 18° и при 120° Iа не изменяется. При пропускании HCl через Iв (110°, 4 часа) получено 99% $B(OH)_3$ и 70% смеси R^1Cl и R^3Cl. 1 моль BCl_3 прибавляют к 2 молям Iб при —80°, выделен IIб с колич. выходом, т. кип. 47°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4338, d_4^{23} 0,9745. При добавлении 2 молей BCl_3 к 1 молю Iб получен IIIб с колич. выходом, т. кип. 36°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4621, при 20° за 21 час. разлагается на 92%. В аналогичных условиях из Iа и Iв не удается получить соответствующие II и III. Смесь 3,44 *г* пиридина и 5 *мл* *н*-пентана прибавляют к смеси 6,49 *г* Iа, 1,7 *г* BCl_3 и 5 *мл* *н*-пентана, охлажд. до —80°, отгоняют летучие в-ва при 20°/15 *мм* и выделяют твердый $BCl(OR^1)_2\cdot C_5H_5N$, выход 77%. Аналогичные комплексные соединения IIв, IIIа и IIIв не удается получить. 3,1 *г* BCl_3 прибавляют при —80° к 11,85 *г* Iа и нагревают 1 час при 135°, выделяют 4,42 *г* смеси R^1Cl и R^3Cl, 5 *г* Iа и 1,72 *г* B_2O_3. 8,56 *г* Iв прибавляют при —80° к 1,39 *г* BCl_3, через 20 час. (20°/15 *мм*) получено 2,38 *г* смеси R^1Cl и R^3Cl и 5,9 *г* Iв. К 5 *г* BCl_3 прибавляют при —80° 8,07 *г* $R_2{}^3O$, через 3,5 часа (20°/10 *мм*) выделено 66% смеси R^1Cl и R^3Cl и 97% B_2O_3. При смешении 1,1 *г* BCl_3 и 5,92 *г* R^3Cl получено 5,92 *г* полимера, мол. в. 1448. П. Аронович

68911. **Получение некоторых димерных *втор*-аминобордигалогенидов. Масгрейв** (The preparation of some dimeric *sec*-aminoboron dihalides. Musgrave O. C.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4305—4307 (англ.)

С целью выяснения факторов, определяющих склонность $R_2\overset{+}{N}{=}\overline{B}X_2$ к димеризации, получены N-пирролидил (I)-, N-пиперидил (II)- и N-морфолил (III)-бордихлориды, а также N-пирролидил (IV)- и N-пиперидил (V)-бордибромиды. N-морфолилбордибромид не удалось выделить, вероятно, вследствие расщепления морфолинового кольца. I—III быстро димеризуются при ~20°. Димеры не разлагаются водой при 20°, имеют, вероятно, *бис*-спироциклич. строение типа $R_2\overset{+}{N}{-}\overline{B}Cl_2{-}\overset{+}{N}R_2{-}\overline{B}Cl_2$ (циклич.). Продукты р-ции BCl_3 с $(C_3H_7)_2NH$, $(C_4H_9)_2NH$ и 2-метилпиперидином не димеризуются, что обусловлено, вероятно, пространственными затруднениями. Этой же причиной объясняется замедленная димеризация IV и V. К р-ру 0,2 моля BCl_3 в 50 *мл* C_6H_6 прибавляют при 0° в течение 15 мин. р-р 0,2 моля амина в 50 *мл* C_6H_6, прибавляют 0,2 моля $(C_2H_5)_3N$ в 75 *мл* C_6H_6, перемешивают 30 мин. при ~20°, на следующий день из фильтрата выделяют продукт р-ции с выходом 35—50%. Т-ра кипения в °C/*мм*: I, 70—74/17; II, 82—83/20; III, 88—90/25; IV, 97—100/15; V, 105—106/14. Через несколько часов после перегонки из I, II и III выделяются кристаллы, через 1—2 недели продукты затвердевают. IV и V нагревают 7 дней при 80° и оставляют при ~20°; IV затвердевает через 9 дней, а V димеризуется лишь частично через 9 месяцев. Т-ра плавления димеров в °C: I, 131—132; II, 105; III, 103; IV, 157—158; V, 130,5—131,5. П. Аронович

68912. **Кремнийорганические соединения. XI. Материальный баланс прямого синтеза метилхлорсиланов. Сетинек, Бажант, Шорм** (Organokřemi-

čité sloučeniny. XI. Látková bilance přímé synthesy methylchlorsilanů. Setínek Karel, Bažant Vladimír, Šorm František), Chem. listy, 1956, **50**, № 12, 1954—1959 (чешск.)

Установлен состав метилхлорсиланов, образующихся из CH_3Cl и Si при 300—470° (с применением сплава Si (86,5%) и Cu (9,78%) со следами Fe, Al и Mg) в зависимости от т-ры и скорости пропускания CH_3Cl. Дробной перегонкой на колонне (50 теоретич. тарелок) выделены $(CH_3)_4Si$ (т. кип. 20—28°), $SiHCl_3$ (28—32°), CH_3SiHCl_2 (39—42°), $(CH_3)_3SiCl$ (55—59°), $SiCl_4$ (55—59°), CH_3SiCl_3 (65—66°), $(CH_3)_2SiCl_2$ (69—70°). Максим. выход метилхлорсиланов при определенной скорости пропускания CH_3Cl зависит от т-ры. При 300—350° преимущественно образуются высокометилированные хлорсиланы. С повышением т-ры общее кол-во силанов уменьшается и возрастает кол-во углеводородов. С повышением скорости пропускания CH_3Cl понижается кол-во углеводородов. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 60627. Jaromír Kučera

68913. Дегидрохлорирование дихлоризоприпилтрихлорсиланов и метилирование хлоризопропенилтрихлорсиланов. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Глуховцев В. Г., Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 1, 93—96

Описано получение изомерных $ClCH_2(CH_3)CClSiCl_3$ (**I**), $CHCl_2(CH_3)CHSiCl_3$ (**II**) и $(CH_2Cl)_2CHSiCl_3$ (**III**). Из 1550 *г* $SiCl_4$ в 0,5 *л* эфира и *изо*-C_3H_7MgBr (из 146 *г* Mg и 780 *г* *изо*-C_3H_7Br в 1,5 *л* эф.) получен $(CH_3)_2CHSiCl_3$ (**IV**) (здесь и далее при описании синтезов перечисляются выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 51, 119—120/745, 1,4335, 1,2024. После фотохим. хлорирования 1051 *г* **IV** (148°, 63 часа) из продуктов р-ции выделено 340 *г* $(CH_3)_2CClSiCl_3$ (**V**), т. кип. 151°/744 *мм*, и 560 *г* $(CH_2Cl)CH_3CHSiCl_3$ (**VI**), т. кип. 164°/744 *мм*, $n^{20}D$ 1,4670, d_4^{20} 1,3520. Дальнейшая р-ция 230 *г* **V** и 155 *г* SO_2Cl_2 в присутствии 1,5 *г* $(C_6H_5COO)_2$ (нагревание 10 час.) приводит к **I**, 61, 188,5/740, 1,4845 (при 30°), —, т. пл. 23—27°. При хлорировании 303 *г* **VI** в аналогичных условиях получена смесь **II**, 116 *г*, 192,5/754, 1,4863, 1,4760, и **III**, 117 *г*, 205/754, 1,4940, 1,4947 (общий выход 85,5%). При перегонке смеси 80 *г* **I** и 50 *г* хинолина получено 18 *мл* $SiCl_4$ и $CHCl{=}C(CH_3)SiCl_3$ (**VII**), 36, 154/737, 1,4815, 1,3830. Подобным же образом из 116 *г* **II** и 73 *г* хинолина выделено 8 *мл* $SiCl_4$ и 24 *г* **VII**. Из 117 *г* **III** и 73 *г* хинолина аналогично получен $ClCH_2C({=}CH_2)SiCl_3$ (**VIII**), 36,5, 164/750, 1,4794, 1,3967. При перегонке 74 *г* **V** и 64 *г* хинолина до 220° получен $CH_2{=}C(CH_3)SiCl_3$ (**IX**), 13 *г*, 113,5/731, 1,4453, 1,2285. Хлорирование 59 *г* **IX** (20 час.) приводит к **I**, выход 91,5%. Метилирование **VII** и **VIII** протекает без β-распада. К CH_3MgCl (из 15 *г* Mg) добавляют 35 *г* **VIII**, через 24 часа нагревают 3 часа, выделен $CH_3CH_2C({=}CH_2)Si(CH_3)_3$, 45,5, 110/771, 1,4195, 0,7482. При взаимодействии CH_3MgCl (из 23 *г* Mg) с 51 *г* **VII** получен $CHCl{=}C(CH_3)Si(CH_3)_3$ (**X**), 65, 137,5/752, 1,4500, 0,9045. Конденсация 22 *г* **X** с 20 *г* $(CH_3)_3SiCl$ в присутствии 10 *г* Na в эфирной среде (кипячение 5 час.) приводит к $(CH_3)_3SiCH{=}C(CH_3)Si(CH_3)_3$, 60, 163,5/759, 1,4435, 0,7809. При дегидрохлорировании **V** при помощи $AlCl_3$ образуется **IX**, выход 44,5%. **VI** в этих условиях превращается в полимер **IX**. Г. М.

68914. Кремнийорганические соединения из ароматических эфиров. Ойта, Гилман (Some organosilicon compounds derived from aryl ethers. Oita Katashi, Gilman Henry), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 9, 1009—1012 (англ.)

Из дифенилового (**I**), 4-хлордифенилового (**II**) и гликольдифенилового (**III**) эфиров через их Li-органич. соединения взаимодействием с фенилхлорсиланами или $SiCl_4$ получены следующие в-ва (здесь и далее $Ar = C_6H_5$, $Ar' = 2\text{-}C_6H_5OC_6H_4$, $Ar'' = 2\text{-}C_6H_5O\text{-}5\text{-}ClC_6H_3$): $Ar'SiAr_3$ (**IV**), Ar'_2SiAr_2 (**V**), Ar'_3SiAr (**VI**), Ar'_4Si (**VII**), $Ar''SiAr_3$ (**VIII**), Ar''_2SiAr_2 (**IX**) и *o*-$Ar_3SiC_6H_4OCH_2CH_2OAr$ (**X**). Необходимый для синтеза **IV—VII** $Ar'Li$ получен кипячением 24 часа смеси эфирных р-ров 0,2 моля **I** и 0,21 моля *н*-C_4H_9Li (**XI**). Для получения **IV** 0,08 моля $Ar'Li$ в 233 *мл* эфира прибавляют к 0,08 моля Ar_3SiCl, кипятят 48 час. и гидролизуют 200 *мл* разб. HCl, выход **IV** 67,4%, т. пл. 145—146° (из этилацетата), т. исп. 450°. Аналогично из 90 ммолей $Ar'Li$ и 38,4 ммоля Ar_2SiCl_2 в эфире (24 часа) получен **V**, выход 39,5%, т. пл. 164—165° (из этилацетата), т. исп. 470°. При взаимодействии 0,06 моля $Ar'Li$ и 0,02 моля $ArSiCl_3$ в эфирном р-ре (72 часа) из продуктов р-ции после гидролиза выделен **VI**, выход 13,7%, т. пл. 192—193° (из бзл.-этилацетата), т. исп. 510°. К 0,02 моля $SiCl_4$ добавляют 83 ммоля $Ar'Li$ в эфирном р-ре, смесь кипятят 72 часа, выход **VII** 12,3%, т. пл. 284—285° (из бзл.-этилацетата), т. исп. 540°. **VIII—IX** получены взаимодействием $Ar''Li$ с Ar_3SiCl и Ar_2SiCl_2. К охлажд. эфирному р-ру $Ar''Li$ (из 0,1 моля **II** и 0,1 моля **XI**) прибавляют 0,1 моля Ar_3SiCl, через 18 час. (20°) гидролизуют, выход **VIII** 36,5%, т. пл. 163—163,5° (из петр. эф.-бзл.), т. исп. 450°. Аналогично получен **IX**, выход 7,34%, т. пл. 151—152° (из петр. эф.), т. исп. 500°. К охлажд. эфирному р-ру $ArOCH_2CH_2OC_6H_4Li$-*o* (**XII**) (из 0,1 моля **III** и 0,1 моля **XI**) прибавляют 0,1 моля Ar_3SiCl, через 18 час. (20°) выход **X** 6,55%, т. пл. 112—113,5° (из петр. эф.), т. исп. 430°. При действии CO_2 на эфирный р-р **XII** (−72°) после разложения продуктов р-ции разб. к-той выделена $ArOCH_2CH_2O\text{-}C_6H_4COOH$-*o*, выход 14,3%, т. пл. 80—80,5° (из смеси эф.-петр. эф.). Строение полученных в-в подтверждено ИК-спектрами. Г. Моцарев

68915. Галоидацетаты, галоидпропионаты и акрилаты триэтилолова. Андерсон (Triethyltin haloacetates, halopropinates, and propenoates. Anderson Herbert H.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 2, 147—148 (англ.)

Нагреванием органич. к-ты с небольшим избытком $[(C_2H_5)_3Sn]_2O$ (**I**) 10—60 мин. при 100° с постепенным удалением образующейся воды и кристаллизацией из C_4H_9Cl или петр. эфира синтезированы следующие $(C_2H_5)_3SnOCOR$ (**II**) (указаны R, выход в %, т. пл. в °C): CH_2F, 30, 155—156; CH_2Br, 50, 99,5; CH_2J, 60, 94,5; $(CH_2)_2Cl$, 70, 87,5—88; $CHClCH_3$, 70, 90,5—91; $(CH_2)_2Br$, 60, 84,5; $CHBrCH_3$, 40, 88—89; $CHBrCH_2Br$, 70, 99,5—100; CF_2CF_3, 40, 94,5, т. кип. 216,5°; *н*-C_3F_7, 40, 75,5, т. кип. 224°; $CH{=}CH_2$, 70, 116—117; $CH{=}CHC_6H_5$, 55, 107—108. **II** ($R = CH_3C{=}CH_2$) получен взаимодействием **I** с $CH_3OCOC(CH_3){=}CH_2$ (1,5 часа, 100°), выход 30%, т. пл. 75,5° (из CCl_4 при −10°). **II** ($R = CH_2OH$) не удалось получить из **I** и 70%-ной водн. $HOCH_2COOH$. Это в-во синтезировано кипячением 15 мин. 2,25 *г* $(C_2H_5)_3SnJ$ с 1,8 *г* $HOCH_2COOAg$ в 15 *мл* CCl_4, выход 25%, т. пл. 106,5—107°. Ф. Величко

68916. Об аномальной реакции α-галоидкетонов с полными эфирами фосфористой кислоты. Пудовик А. Н. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений, М., АН СССР, 1957, 248—260. Дискус., 260—261

См. РЖХим, 1956, 47046.

68917. Перегруппировка с образованием диэтил-1-цианэтилфосфата. Холл, Стивенс, Дрисдейл (A rearrangement to form diethyl 1-cyanoethyl phosphate. Hall Luther A. R., Stephens C. Wayne, Drysdale John J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1768—1769 (англ.)

Для в-ва, описанного ранее (РЖХим, 1957, 19267), предложено строение не $CH_3C(OH)(CN)P(O)(OC_2H_5)_2$

(I), а $CH_3CH(CN)OP(O)(OC_2H_5)_2$ (II), т. кип. 91—92°/0,5 *мм*, $n^{26}D$ 1,4130. Методом ядерного магнитного резонанса показано, что в-во не содержит OH-группы, что атом H связан с третичным атомом C. Структура II подтверждена ИК-спектром и образованием $CH_2{=}CHCN$ при пиролизе. Предложен лабор. метод получения $RCH_2{=}CHCN$ (III) по схеме: $RCH_2COCl + (R'O)_3P \rightarrow RCH_2COP(O)(OR')_2 \xrightarrow{NaHSO_3+NaCN} RCH_2CH(CN)OP(O)(OR')_2 \rightarrow III + HOP(O)(OR')_2$. Сделано предположение, что для описанного ранее в-ва (Кабачник М. И. и др., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1947, 163) верно строение не типа I, а $C_6H_5CH(CN)OP(O)(OCH_3)_2$. В. Гиляров

68918. **К вопросу о конденсации диалкилфосфористых кислот с замещенными альдегидами и кетонами. Абрамов В. С.** В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 218—222

Изучена р-ция $(RO)_2POH$ (I) с n-$CH_3C_6H_4CHO$ в присутствии CH_3ONa, протекающая с выделением тепла и образованием следующих $(RO)_2P(O)CH(OH)C_6H_4$-CH_3-n (приводятся R, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, 84, 92—93; C_2H_5, 50, 95—96; C_3H_7, 58, 45—52; *изо*-C_3H_7, 70, 124—125; C_4H_9, 91, —; *изо*-C_4H_9, 25, 67—68. I с NO_2-C_6H_4CHO при $\sim$20° в присутствии RONa реагируют медленно, только через 3 месяца получены следующие $(RO)_2P(O)CH(OH)C_6H_4NO_2$ (те же показатели): мета-изомер: CH_3, 31,8, 86—87; C_2H_5, 62,8, 92—93; C_3H_7, 49,5, 68—69; *изо*-C_3H_7, 73, 101—102; C_4H_9, 63,0, 40—42; *изо*-C_4H_9, 48,9, 80—81; орто-изомер: CH_3, 53,2, 109—109,5; *изо*-C_3H_7, 63,5, 116; пара-изомер: CH_3, 50,8, 131—132. При 30—40° р-ции заканчиваются через 2—3 недели, а при 100—110° через несколько часов. Ускорение вызывает также добавка Na или $(RO)_2PONa$. Высказаны соображения о механизме р-ции. К. Вацуро

68919. **Новые методы фосфорилирования в ядро углеводородов ряда бензола. Сообщение I. Кноц** (Neue Wege zur Kernphosphorylierung von Benzolkohlenwasserstoffen. I. Mitteilung. Knotz Florian), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 2, 359—366 (нем.)

Описан метод введения P в ароматич. ядро при помощи каталитич. смеси (КС), приготовленной нагреванием 30—40 мин. Al в порошке, $PSCl_3$ и S_2Cl_2 в отношении по весу 1 : 5 : 20. Расплавленную КС быстро вливают в 20 *г* C_6H_6, кипятят 4 часа, разбавляют равным объемом C_6H_6 и выливают в воду, бензольный слой кипятят 2 часа с 33 *г* 30%-ного NaOH, после испарения C_6H_6 получено 3,1 *г* дифенилдисульфида, т. пл. 59—60°; водн. слой подкисляют CH_3COOH, извлекают бензолом 1,8 *г* тиофенола, из уксуснокислого р-ра действием HCl выделяют 8,3 *г* $(C_6H_5)_2P(S)OH$ (I), т. пл. 143—144° (из воды). Из фильтрата после отделения I получено 3,8 *г* в-ва состава $C_{18}H_{16}O_4P_2$ (видимо трифенилдифосфиновая к-та), т. разл. $>$300°. Действием 10 *г* холодной конц. HNO_3 на 2 *г* I получено 1,2 *г* дифенилфосфиновой к-ты, т. пл. 192—194°. Из смеси продуктов, полученной при действии КС на 33 *г* хлорбензола, выделено 3,7 *г* $(n$-$ClC_6H_4S)_2$, т. пл. 70—71°, 4 *г* n-хлортиофенола, т. пл. 53—54°, 6,5 *г* $(n$-$ClC_6H_4)_2$-$P(S)OH$ (II), т. пл. 97—98°, 4,7 *г* дихлортрифенилдифосфиновой к-ты $C_{18}H_{14}O_4P_2Cl_2$, т. разл. $>$300°, и 0,4 *г* n-хлорфенилдифосфиновой к-ты, т. пл. 185—186°. Окислением II HNO_3 получена $(n$-$ClC_6H_4)_2P(O)OH$. Н. С.

68920. **Об имидах алкилфосфорных кислот. Триалкил-N-фенилимидофосфаты. Кабачник М. И., Гиляров В. А.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 7, 790—797

В продолжение работы (РЖХим, 1955, 378) действием $P(OR)_3$ на $C_6H_5N_3$ синтезированы следующие $C_6H_5N{=}P(OR)_3$ (I) (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3 80, 44—45/$2\cdot10^{-4}$, 1,5232, 1,1713; C_2H_5 (Ia), 63, 118—119/1,5, 1,5022, 1,0743; C_3H_7, 62,8, 122/1, 1,4920, 1,0297; *изо*-C_3H_7, 64,3, 49—50/$2\cdot10^{-4}$, 1,4880, 1,0116; C_4H_9, 69, 144—145/1, 1,4885, 1,0036. Изучены некоторые свойства I. При взаимодействии 0,03 моля Ia с 0,09 моля CS_2 расщепляется N=P-связь и образуются $(C_2H_5O)_3PS$ (выход 47%) и C_6H_5NCS. При гидролизе Ia водой (1,5 месяца) получен не $(C_2H_5O)_3PO$, а $C_6H_5NHP(O)(OC_2H_5)_2$ (II), выход 83%, т. пл. 94—95°. При взаимодействии эквимолярных кол-в Ia с C_6H_5COOH в ксилоле также образуется II, выход 77%. Пропусканием сухого HCl в р-р Ia в изооктане получен II, выход 96%. Алкилирование Ia приводит к $C_6H_5NRP(O)(OC_2H_5)_2$ (III). При нагревании 0,02 моля Ia с 0,08 моля CH_3J (7 час., 65—75°) выделен III (R = CH_3), выход 90,5%, т. кип. 101°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5030, d_4^{20} 1,1233. Нагреванием 0,015 моля Ia с 0,06 моля C_2H_5J (6 час., 65—70°) получен III (R = C_2H_5), выход 92%, т. кип. 91°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4972, d_4^{20} 1,0917. III (R = CH_3) получен встречным синтезом из $(C_2H_5O)_2PCl$ и $C_6H_5NHCH_3$, выход 40%. При взаимодействии эквимолярных кол-в Ia с CH_3COCl в изооктане (саморазогревание до 58°) образуется диэтил-N-ацетиланилидофосфат, выход 68,2%, т. кип. 84—84,5°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,5038, d_4^{20} 1,1670; строение в-ва доказано выделением ацетанилида при гидролизе. З. Крайц

68921. **Ряд ω-триметиламмонийфосфиновых кислот и диэтиловых эфиров их йодидов. Майерс, Джибрил** (A series of ω-trimethylammoniumalkylphosphonic acids and thier diethyl ester iodides. Myers Terrell C., Jibril Abbas O.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 180—182 (англ.)

Для изучения физиологич. действия получены аналоги бетаинов и эфиров холина — $(CH_3)_3N^+(CH_2)_nPO(OH)O^-$ (I) (n = 1, 2, 3) и их эфиры, а также $J^-(CH_3)_3{}^+N(CH_2)_nPO(OC_2H_5)_2$ (II) (n = 1,2,3). II (n = 1) получен из 1,1 *г* $(CH_3)_2N(CH_2)_nPO(OC_2H_5)_2$ (III) (n = 1) и 2,3 *г* CH_3J, выход 70%, т. пл. 128—129° (из CH_3OH-эф.). II (n = 2) синтезирован аналогично из III (n = 2) и CH_3J в эфирном р-ре, выход 80,6%, т. пл. 156—157° (из CH_3OH-$CH_3COOC_2H_5$). II (n = 3), выход 61%, т. пл. 109—111° (из $CH_3COOC_2H_5$-ацетона, очень гигроскопичен). I (n = 2) получен гидролизом II (n = 2) конц. HCl и выделен через Ag-соль аналогично I (n = 1) (РЖХим, 1954, 23449), выход 80%, т-ра плавления полугидрата 250—252° (из сп.). III (n = 3) получен из 6,5 *г* $Cl(CH_2)_3PO(OC_2H_5)_2$ и 50 *мл* 25%-ного водн. р-ра $(CH_3)_2NH$, выход 33%, т. кип. 83°/0,16 *мм*, $n^{26}D$ 1,4340. Для I (n = 3) выход 80%, т. пл. 277—278° (из сп.). В. Гиляров

68922. **Действие галоидангидридов и ангидрида уксусной кислоты на гликолевые эфиры фениларсинистой кислоты. Камай Гильм, Чадаева Н. А.,** Докл. АН СССР, 1956, 109, № 2, 309—311

В отличие от некоторых эфиров гликольмышьяковистой к-ты, которые реагируют с ацилирующими агентами с сохранением цикла (РЖХим, 1954, 42881) $C_6H_5AsOCH_2CH_2O$ (I) с CH_3COX образует $C_6H_5AsX_2$ (IIa—б) (а X = Cl, б X = Br) и $(CH_2OOCCH_3)_2$ (III). I с $(CH_3CO)_2O$ (IV) дает $C_6H_5As(OOCCH_3)_2$ (V) и III. При гидролизе V образуется C_6H_5AsO (VI). Пирокатехиновый эфир фениларсинистой к-ты с IV дает V и диацетат пирокатехина. Прибавляют постепенно 9,1 *г* CH_3COCl к 12,3 *г* I, после нагревания 1 час при 155° выделено 1,8 *г* IIa и 4,1 *г* III. Из 12,15 *г* I и 13 *г* CH_3COBr получена III и 10,9 *г* IIб, т. кип. 143—144°/10 *мм*. Смесь 13,15 *г* I и 12,7 *г* IV кипятят 6 час., выход V 7,9 *г*, т. кип. 128—129°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5485, d_4^{20} 1,4268. 3,2 *г* V с 50 *мл* воды нагревают до кипения и через несколько дней выделяют VI, т. пл. 123—125°. В. Гиляров

68923. 8-оксихинолят двухлористой сурьмы. Паттанаик, Пани (A note on dichloro-antimony 8-hydroxyquinolate. Pattanaik R. K., Pani S.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 7, 537 (англ.)

Существование комплексов окситрихлорантимонита в насыщ. водн. р-ре $SbCl_3$ подтверждено образованием 8-оксихинолята двухлористой сурьмы (I) при взаимодействии водн. р-ра $SbCl_3$ с 8-оксихинолином (II). К 2 *мл* водн. р-ра I прибавляют избыток II и осторожно нагревают, после охлаждения и промывания эфиром получен кристаллич. II, который частично разлагается при плавлении, водой гидролизуется не сразу, растворим в конц. HCl и разлагается щелочами.

Ф. Величко

68924. Взаимодействие селенистого водорода с α-окисями и спиртоокисями ацетиленового и винилацетиленового ряда. Синтез и свойства алкил, оксиалкил- и винилселенофенов. Первеев Ф. Я., Глебовский Д. Н., Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 22, 135—152

При действии H_2Se на ненасыщ. α-окиси $RC \equiv \equiv CC(CH_3)CH_2O$ (I) в атмосфере N_2 цикл разрывается у более гидрогенизированного атома С, и промежуточно образующийся α-оксиселенол циклизуется в соответствующий 2-замещ. 4-метилселенофен (II). Реакционная способность I при R, содержащем третичную спирт. группу, уменьшается с увеличением длины и разветвленности R. Смесь 100—200 *мл* воды, 30—40 *мл* $CHCl_3$ и 10—15 *г* $Ba(OH)_2$ насыщают H_2Se, медленно прибавляют р-р 15—20 *г* I в $CHCl_3$ и продолжают пропускать H_2Se при 30—40°, выделившийся осадок растворяют прибавлением CH_3COOH, из нижнего слоя выделяют II. Если при I (R = винил) систему не продувать N_2, то вместо II (R = винил) (R = заместитель в положении 2) образуется II (R = C_2H_5). В случае исходных третичных спиртоокисей при перегонке продукт р-ции частично или полностью дегидратируется с образованием I с замещ. винильной группой. Исследование ИК-спектров II (приведены кривые) подтвердило, что ароматич. характер селенофена и в-в типа II выражен слабее, чем у бензола, однако гомоциклич. сопряжение у обоих классов соединений выражено одинаково. Получены следующие II (указан R, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $CH_2{=}CH$, 32/0,5, 1,5900, 1,3360; $(CH_3)_2C(OH)$, 77—78/0,5, 1,5530, 1,3433; $CH_2{=}C(CH_3)$, 72—73/2, 1,5782, —; $C_2H_5C(CH_3)OH$, 73—74/0,5, 1,5553, 1,3000; $CH_2{=}{=}C(C_2H_5)$, 61—62/0,5, 1,5785, 1,2740; $CH_2{=}C(CH_2CH(CH_3)_2$, 77—78/0,5, 1,5530, 1,1847; (*изо*-$C_3H_7)_2COH$, 90—91/0,8, 1,5310, 1,2169; 2-циклопентил, 78—80/0,5, 1,6052, 1,3275; 2-циклогексенил, 93/1, 1,5960, 1,2990; C_2H_5, 29—30/0,5, 1,5518, 1,3069. Полученные II ядовиты.

Ф. Величко

68925. Получение и свойства трифторйодэтилена. Парк, Сефл, Лачер (The preparation and properties of trifluoroiodoethene. Park J. D., Seffl R. J., Lacher J. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 59—62 (англ.)

Из трифторэтилена (I) через $CF_2ClCHFJ$ (II) синтезирован трифторйодэтилен (III), который в виде свободного радикала перфторвинила реагирует с олефинами с образованием производных 1,1,2-трифтор-4-йодбутена-1 (IV). Так из III и этилена получен IV; из $CH_2{=}CHF$ — 4-фтор-IV (V); из $CH_2{=}CF_2$ — 4,4-дифтор-IV (VI); из $CF_2{=}CHF$ — 3,4,4-трифтор-IV (VII); из III — 3,3,4-трифтор-4-йод-IV (VIII); из $CF_2 = CHCl$ — 3-хлор-4,4-дифтор-IV (IX); из $CF_2{=}CCl_2$ — 3,3-дифтор-4,4-дифтор-XI (XII) и 3,4,4-трифтор-XI (XIV). При но 1,1,2-трифторбутадиен-1,3 (XI), 4-фтор-XI (XII), 4,4-дифтор-XI (XII) и 3,4,4-трифтор-XI (XIV). При взаимодействии I с JCl в автоклаве образуется II, выход 72%, т. кип. 77°/630 *мм*, $n^{20}D$ 1,4320, d_4^{20} 2,181. К взвеси 0,5 моля KOH в порошке в 45 *мл* высококипящих углеводородов прибавлено по каплям, 0,197 моля II; смесь нагрета до 95° и продукт р-ции конденсировался в ловушке с CO_2-ацетоном; получен III, выход 76%, т. кип. 28°/627 *мм*, $n^{20}D$ 1,4143, d_4^{20} 2,284. Смесь 0,1 моля III и 0,15 моля олефина освещали УФ-лучами (ртутная лампа) 7 дней; получены следующие в-ва (перечислены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **IV**, 67, 112/623, 1,4554, 1,957; **V**, 50, 107/633, 1,4370, 2,052; **VI**, 24, 92/633, 1,4118, 2,060; **VII**, 39, 83/631, 1,4006, 2,103; **VIII**, 50, 146/622, 1,4794, 2,522; **IX**, 4, 127/624, 1,4391, 2,177; **X**, 5, 160/624, 1,4635, 2,232. В условиях получения III дегидрогалоидированием IV—VII получены следующие фторзамещ. бутадиены (перечислены выход в %, т. кип. в °С/ *мм*): **XI**, 52, 0,5/585; **XII**, —,— (быстро полимеризуется); **XIII**, —, 10, 2/630; **XIV**, 67, 3/627. При действии Zn на **IX** (95°) также образуется **XIII**. При нагревании (24 часа, 170—180°) **III** (34 *г*) получено 7 *г* перфторциклобутена, т. кип.— 4°, т. зам. от —59,3 до 60,5°. Из 27 *г* **III** и 3 *г* Mg в 100 *мл* эфира получен реактив Гриньяра, при разложении которого 25 *мл* 6 н. HCl получено 22% **I**. При р-ции **II** со спиртом образуется $CH_3CH_2OCF_2CHFJ$ (**XV**), т. кип. 122°/630 *мм*, 36°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4189, d_4^{20} 1,8387. При гидролизе **XV** 90%-ной H_2SO_4 получена CHFJCOOH, т. пл. 78,5—79°; амид, т. пл. 93°.

А. Берлин

68926. Присоединение спиртов к октафторизобутилену. Кошар Симмонс, Гофман (The addition of alcohols to octafluoroisobutene. Koshar Robert J., Simmons Thomas C., Hoffmann Friedrich W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1741—1744 (англ.)

При р-ции $(CF_3)_2C{=}CF_2$ (I) со спиртами в нейтр. или слабокислой среде получают в качестве главных продуктов $(CF_3)_2CHCF_2OR$ (II), наряду с $(CF_3)_2C = {=}CFOR$ (III). CF_3CH_2OH, $HSCH_2CH_2OH$ и C_6H_5OH не присоединяются к I в отсутствие основных катализаторов. Выход III возрастает в ряду радикалов $C_2H_5 < C_3H_7 <$ *изо*-$C_3H_7 < C_4H_9$. При р-ции $CH_2{=}{=}CHCH_2OH$ и CH_2ClCH_2OH с I наряду с II образуются с низким выходом $(CF_3)_2C{=}C(OR)_2$ (IV). Приводятся для II R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}: CH_3, 70, 68,5/760, 1,2809, 1,4931; C_2H_5, 59, 82/760, 1,2909, 1, 3982; C_3H_7, 43, 101,5/760, 1,3047, 1,3463; *изо*-C_3H_7, 35, 43,5/113, 1,3005 1,323; C_4H_9, 52, 53, 5/65, 1,3172, 1,3037; $CH_2{=}CHCH_2$, 56, 100/760, 1,3135, 1,3893; $ClCH_2CH_2$, 51, 74/160, 1,3292, 1,5364; FCH_2CH_2, 60, 64/100, 1,3018, 1,540. Тоже для III: C_2H_5, 6, 114/760, 1,3234, 1,3995; C_3H_7, 14, 129,8/760, 1,3345, 1,339; *изо*-C_3H_7, 26, 45/50, 1,3302, 1,322; C_4H_9, 27, 75/53, 1,3449, 1,2933. При действии на I *трет*-C_4H_9OH получен в качестве главного продукта *трет*-$C_4H_9OOCCH(CF_3)_2$. Высказаны соображения о механизме образования полученных в-в. При кипячении II при 100° с 15%-ным р-ром NaOH образуются III. В кислой среде II устойчивы. При хранении в стекле II медленно разлагаются. Строение полученных в-в доказано ИК-спектрами и спектрами ядерного магнитного резонанса. При < 40° пропускают I со скоростью 0,1 моля в час в избыток спирта, затем продувают азотом и промывают водой для удаления спирта. К 0,8 моля $ClCH_2CH_2OH$ прибавляют 0,01 моля $(C_2H_5)_3N$ и пропускают через р-р 0,3 моля I; получено 29,5 *г* II (R = $ClCH_2CH_2$) и 5 *г* IV (R = $ClCH_2CH_2$), т. кип. 94°/1,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4110. Из 0,26 моля I и 1,2 моля $CH_2{=}{=}CHCH_2OH$ получено 25 *г* II (R = $CH_2{=}CHCH_2$) и 6 *г* IV (R = $CH_2{=}CHCH_2$), т. кип. 79°/40 *мм*, $n^{25}D$ 1,3727. Кипячением 20 час. 0,15 моля II (R = CH_3) с 100 *мл* 15%-ного NaOH при 100° получен III (R = CH_3), выход 47%, т. кип. 101,5—101,8°, $n^{25}D$ 1,3139, d_4^{25} 1,4973. К 0,08 моля Br_2 при ~ 20° добавляют по каплям

0,07 моля III (R = C_2H_5); получено 10,2 *г* $(CF_3)_2CBr$-$CBrFOC_2H_5$, т. кип. 75,5°/35 *мм*, $n^{25}D$ 1,3906.

С. Иоффе

68927. Стабильность некоторых фторхлорпропилэтиловых эфиров. Парк, Суини, Лачер (The stability of some fluorochloropropyl ethyl ethers. Park I. D., Sweeney W. M., Lacher J. R.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 2, 220—222 (англ.)

Присоединением Cl_2 или HCl к $CF_3CCl{=}CClOC_2H_5$ (I) получены $CF_3CCl_2CCl_2OR$ (II) (R = C_2H_5) и $CF_3CHClCCl_2$-OC_2H_5 (III), которые не гидролизуются водой, но расщепляются при нагревании на C_2H_5Cl (IV) и CF_3CCl_2-COCl (V) или $CF_3CHClCOCl$ (VI) соответственно. Из V получена CF_3CCl_2COOH (VII) и из нее эфиры CF_3CCl_2-COOR (VIIa). Из $CF_3CCl{=}CFOC_2H_5$ (VIII) (РЖХим, 1957, 4486) и Cl_2 получен $CF_3CCl_2CFClOC_2H_5$ (IX), расщепляющийся при кипении на CF_3CCl_2COF (X) и IV. Высказаны соображения о механизме р-ции. 22 *г* Cl_2 пропускают через 70 *г* I (при 0° в темноте), непрореагировавший I отгоняют в вакууме, выделено 80 *г* II (R = C_2H_5); нагревают II (R = C_2H_5) 2 часа, выход V 62%, т. кип. 80°/630 *мм*, $n^{20}D$ 1,3850, d_4^{20} 1,600. II (R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7 и C_4H_9) расщепляются так же при перегонке в вакууме. Из 20 *г* V получено обычным способом 5 *г* VII, т. кип. 155—156°/625 *мм*, $n^{20}D$ 1,3855, d_4^{20} 1,630. К 34,5 *г* V прибавляют 13 *г* CH_3OH (охлаждение льдом и перемешивание 1 час), выход VIIa (R = CH_3) 64%, т. кип. 177°/625 *мм*, $n^{20}D$ 1,3806, d_4^{20} 1,5092. Так же синтезированы следующие VIIa (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_2H_5, 67, 128,5/625, 1,3822, 1,4116; C_3H_7, 40, 144,5/625, 1,3888, 1,3531; C_4H_9, 58,8, 165/625, 1,3592, 1,3075. Пропускают Cl_2 в VIII до присоединения 1 моля Cl_2, выход IX 65%, т. кип. 34°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,3907, d_4^{20} 1,4965. 50 *г* IX кипятят 3 часа, выход X 29%, т. кип. 41°/627 *мм*, $n^{20}D$ 1,3343, d_4^{20} 1,528. 2 *г* V осторожно прибавляют к 4-кратному объему конц. NH_4OH, получен $CF_3CCl_2CONH_2$, очищ. возгонкой, т. пл. 80—81°. Этот амид получен также из X. 2 *мл* V или X приливают к избытку анилина (0°), добавляют воду, отделяют $CF_3CCl_2CONHC_6H_5$, т. пл. 83,5—84,5° (из водн. сп.). Пропускают HCl в смесь 64 *г* I и 50 *г* лед. CH_3COOH, избыток HCl удаляют пропусканием воздуха, отгоняют в вакууме CH_3COOH, выделен $CF_3CHClCOCl$ в виде $CF_3CHClCONH_2$, т. пл. 117°; $CF_3CHClCONHC_6H_5$, т. пл. 125,5—126,5°.

Э. Углова

68928. Получение N-1,1-ди-Н-перфторалкиламинов. Браун, Тирс (Preparation of N-1,1-di-H-perfluoroalkyl amines. Brown Harvey A., Van Dyke Tiers George), J. Organ Chem., 1957, 22, № 4, 454 (англ.)

При нагревании *н*-$C_3F_7CH_2OSO_2C_6H_4CH_3$-*н* (I) (РЖХим, 1954, 39517) с анилином (II) или с пиперидином (III) получены соответственно N-1,1-ди-Н-гептафторбутиланилин (IV) и N-1,1-ди-Н-гептафторбутилпиперидин (V). Из 1 моля I и 2,15 моля II (24 часа, 230°) образовалось 75,5%, соли II и *п*-толуолсульфокислоты (VI — к-та) и IV, выход 68%, т. кип. 86—95°/7—8 *мм*, т. пл. 38—39,5° (из 70%-ного сп.). Так же при нагревании 0,036 моля I и 0,073 моля III (20 час., 175°), после отделения соли III и VI, получен V, выход 44%, т. кип. 148—151°, $n^{25}D$ 1,3576. Смесь 0,07 моля IV и 0,1 моля гептафтормасляного ангидрида кипятили 7 час., выделен N-1,1-ди-Н-гептафторбутилгептафторбутиранилид, выход 61%, т. кип. 90—91°/3 *мм*, т. пл. 21°, $n^{20}D$ 1,3834.

А. Берлин

68929. Щелочной алкоголиз трифторметильной группы в 1,1,1-трифтор-2,2-диарилэтанах. Мехоулам, Коэн, Калушинер (Basic alcoholysis of the trifluoromethyl group in 1,1,1-trifluoro-2,2-diarylethanes. Mechoulam R., Cohen S., Kaluszyner A.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 7, 801—803 (англ.)

Изучен гидролиз $(RC_6H_4)_2CHCF_3$ (I), полученных восстановлением (*п*-$RC_6H_4)_2C(OH)CF_3$ (РЖХим, 1956, 25751). I (R = F) (Ia) не обладает свойствами, указанными ранее для в-ва, которому было приписано такое строение: Ia не твердое в-во, а жидкость с т. кип. 107°/2 *мм*; вопреки указаниям Римшнейдера Ia не является инсектицидом (Z. Naturforschung, 1947, 2в, 245). При гидролизе I 1 н. NaOH в спирте образуются (*п*-$RC_6H_4)_2CHCOOC_2H_5$ (II) и немного (*п*-$RC_6H_4)_2CH$-COONa (III — к-та). 2 *г* I (R = H) кипятили 3 часа с 30 *мл* 2 н. спирт. KOH, разбавили водой и экстрагировали эфиром 1 *г* II (R = H), т. пл. 58° (из этилацетата); из щел. р-ра подкислением HCl и экстрагированием эфиром получено 0,4 *г* III (R = H). Аналогично получены следующие в-ва (указаны R, выход в %, т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C): II, F, 50, 186/15; III, F, 15, 138; II, Cl, 65, 89; III, Cl, 18, 165; II, Br, 70, 102,5. При действии C_2H_5ONa в абс. спирте на I (R = H) и I (R = Cl) в тех же условиях образуются II (R = H) и II (R = Cl) соответственно. Аналогично при применении CH_3ONa в абс. CH_3OH получены $(C_6H_5)_2CHCOOCH_3$, т. пл. 60°, и (*п*-$ClC_6H_4)_2CHCOOCH_3$, т. кип. 173°/2 *мм*, т. пл. 35°. 1,6 *г* I (R = Cl) кипятили с 25 *мл* 1,5 н. р-ра C_2H_5ONa в абс. спирте 2 часа, р-ритель удалили в вакууме, из остатка экстрагировали эфиром 1 *г* диэтилацеталя ди-(*п*-хлорфенил)-кетена, т. пл. 102,5—103° (из лигр.). Р-р 0,4 *г* последнего в 3 *мл* 50%-ного спирта с 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 кипятили 2 часа, через 24 часа (0°) выделено 0,25 *г* II (R = Cl) и осадок III (R = Cl).

Ю. Зиновьев

68930. *п*-Фтортроповая кислота и *п*-фторатропин. Берджер, Джейкобсон, Кондрицер (*p*-Fluorotropic acid and *p*-fluoroatropine. Berger Richard S., Jacobson Arthur E., Kondritzer Albert A.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 451—452 (англ.)

п-Фторатропин (I) синтезирован из ArBr (II) и (здесь и далее Ar = *п*-$FC_6H_4CH_2$) через ArCN (III), ArCOOH (IV) и *п*-фтортроповую к-ту (V). По терапевтич. активности I близок атропину. Смесь 0,1 моля *п*-фтортолуола, 0,084 моля N-бромсукцинимида и 10 *мл* CCl_4 кипятили 2 часа, из фильтрата выделен II, выход 80,5%, т. кип. 92—102°/27 *мм*, *nD* 1,547. Смесь 0,1 моля KCN в 12 *мл* воды и 0,063 моля II в 30 *мл* спирта кипятили 3 часа, выход III 62%, т. кип. 120—129°/25 *мм*, *nD* 1,499. К р-ру *изо*-C_3H_7MgCl (из 0,05 *г-атома* Mg в 30 *мл* эфира) за 20 мин. прибавлено 21 ммоля IV в 50 *мл* C_6H_6 и смесь кипятили 3,5 часа, после пропускания HCHO (из 57 ммоля параформа при 180—200°) и перемешивания 30 мин. смесь обработана обычным способом, выход V 65%, т. пл. 99,5—100° (из бзл.). Гидролизом атропина (РЖХим, 1954, 39558) получен тропин, т. пл. 63—64,5°; бромгидрат (VI), т. пл. 235—260° (разл.; из сп.-петр. эф.). После нагревания смеси 4 ммоля V и 2 *мл* CH_3COCl (20 мин., 90—95°) и удаления избытка CH_3COCl в вакууме к остатку прибавлено 4 *мл* $SOCl_2$ и смесь нагревали 1,5 часа при 90—95°; избыток $SOCl_2$ удален в вакууме, к остатку прибавлено 3,6 ммоля VI, смесь нагревали 1 час, добавили 1 каплю конц. HCl и 2 *мл* воды и нагревали 1 час. при 90—95°; выделен I, выход 26%, т. пл. 94—95° (из хлф.-петр. эф.); пикрат. т. пл. 181—183° (из сп.).

А. Берлин

68931. Органические дейтеросоединения. XVI. Синтез α-дейтерированных алкилнитрилов. Литч (Organic deuterium compounds. XVI. Synthesis of α-deuterated alkyl nitriles. Leitch L. C.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 4, 345—347 (англ.)

Описан метод получения ацетонитрила-D_3 (I), пропионитрила-1,1-D_2 (II), *н*-бутиронитрила-1,1-D_2 (III) и акрилонитрила-1-D (IV) обменом соответствующих алкилнитрилов с D_2O на основном катализаторе.

Смесь 50 *мл* CH_3CN, 40 *мл* D_2O и 10 *г* $Ca(OD)_2$ кипятят 12 час. и дистиллят перегоняют при 76°, сушат, выход продукта 45 *мл*. Обмен повторяют дважды со свежей порцией D_2O и $Ca(OD)_2$. Дистиллят перегоняют в вакууме через трубку с P_2O_5, выход CHD_2CN (V) 35 *мл*. 15 *мл* V нагревают при 85° в запаянной трубке с 25 *мл* D_2O (99,6%) и 1 *г* $Ca(OD)_2$ в качающейся печи 12 час., продукт перегоняют через трубку с P_2O_5, выход I 12 *мл*, содержание CD_3CN 93,4 мол. %. II получают при нагревании в качающейся печи (120°, 12 час.) 25 *мл* C_3H_7CN, 25 *мл* D_2O и 5 *г* $Ca(OD)_2$, продукт перегоняют в вакууме, сушат, выход II 22 *мл*. Обмен повторяют. Аналогично получают III. 25 *мл* CH_3CN, 40 *мл* D_2O и 5 *г* $Ca(OD)_2$ кипятят 6 час. при перемешивании, дистиллят перегоняют при 70—72°, насыщают K_2CO_3 и перегоняют в вакууме над P_2O_5, выход IV 60%. Изотопная чистота после повторного обмена 96 атом.%. Получена Ag-соль пропионовой-1,1-D_2 к-ты, выход 78%. Сообщение XV см. РЖХим, 1956, 78202. Т. Шаткина

68932. Органические дейтеросоединения XVII. Синтез дейтерированного метилхлороформа. Франсис, Литч (Organic deuterium compounds. XVII. A synthesis of deuterated methyl chloroform. Francis J. E., Leitch L. C.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 4, 348—350 (англ.)

1,1,1-трихлорэтан-D_3 (I) синтезирован из трихлорэтилена (II) через трихлорэтилен-D (III), 1,1,1,2-тетрахлорэтан-D_2 (IV) и 1,1-дихлорэтилен-D_2 (V). 25 *мл* II, 25 *мл* D_2O и 4 *г* $Ca(OD)_2$ кипятят при перемешивании 12 час., перегоняют, сушат и повторяют обмен дважды со свежей порцией D_2O и $Ca(OD)_2$, выход III ~100%, $n^{20}D$ 1,4771. К охлажд. смеси 25 *мл* III и 2 *г* $AlCl_3$ в вакууме прибавляют DCl (получен прибавлением D_2O по каплям к PCl_5 в вакууме) под давл. ~1 *ат* в течение 2 дней, затем смесь переводят в вакууме в ловушку, охлажд. до —78, и перегоняют, после 2 перегонок выход IV 58%, т. кип. 128—129°, $n^{20}D$ 1,4815. К кипящей перемешиваемой суспензии 28 *г* Zn-пыли в 50 *мл* 95%-ного спирта прибавляют по каплям 2 часа 24,8 *г* IV. IV удаляют из смеси азотом в охлажд. ловушку (—78°), перегоняют через трубку с P_2O_5 в вакууме, выход V 89%. 6,2 *мл* V перегоняют в 107 *мг* безводн. $AlCl_3$ при 0° (в вакууме), добавляют DCl (1 *ат*) и перемешивают при 18°, перегонкой в вакууме выделяют I, выход 4,7 *г*, т. кип. 73—74°, $n^{20}D$ 1,4370. Описан также синтез 1,1-дихлорэтилена и 1,1,1-трихлорэтана. Т. Шаткина

68933. Получение 2-метилоктадекановой-(1-C^{14}) кислоты. Вестё (Preparation of 2-methyl (1-^{14}C)-octadecanoic acid. Westöö Gunnel), Acta chem. scand., 1957, 11, № 1, 204—205 (англ.)

0,91 *г* этилового эфира кротоновой к-ты в 3,6 *мл* спирта смешивают с 0,41 *г* $NaC^{14}N$ в 1 *мл* воды, кипятят 5 час., упаривают, экстрагируют кипящим ацетоном, выход $CH_3CH(C^{14}N)CH_2COONa$ (I) 67%. 0,64 *г* I, 7 *г* гексадекановой к-ты в 75 *мл* CH_3OH подвергают электролизу на Pt-электроде (см. Ställberg-Stenhagen S., Arkiv. Kemi. 1951, 2, 95), осадок растворяют в кипящем CH_3OH, после охлаждения до 20° фильтруют, р-р упаривают, экстрагируют эфиром, насыщ. водой, пропускают через амберлит IRA-400, упаривают, остаток кипятят со спирт. KOH, экстрагируют лигроином, водно-спирт. слой подкисляют, эфиром извлекают $CH_3(CH_2)_{15}CH(CH_3)C^{14}OOH$, выход 46%, т. пл. 54,5—55,0° (из CH_3OH и лигр.). Т. Шаткина

68934. Гетероциклы в обмене веществ. II. Синтез метилового эфира циануксусной-3-C^{14} кислоты. Корте, Баркемейер (Heterocyclen im Stoffwechsel, II. Die Synthese von Cyanessigsäuremethylester-(3-^{14}C). Korte Friedhelm, Barkemeyer Hans), Chem. Ber., 1957, 90, № 3, 392—395 (нем.)

Описан микросинтез $C^{14}NCH_2COOCH_3$ (I) и колориметрич. определение степени чистоты I с *м*-динитробензолом (II). 16,69 *г* $ClCH_2COOH$ в 30 *мл* воды смешивают с 13,05 *г* K_2CO_3 и разбавляют водой до 50 *мл*; 0,105 *мл* р-ра прибавляют к 21,5 *мг* 98%-ного $KC^{14}N$ (уд. акт. 1,5 *мкюри/ммоль*), нагревают 40 мин. при 95—100°, добавляют несколько капель воды, затем 1—2 *мл* CH_3OH, удаляют жидкость в токе N_2 и сушат $C^{14}NCH_2COOK$ (III) в вакууме. III нагревают с 0,06 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 0,15 *мл* диоксана (60 мин., 95—100°), выход I 90%. Для очистки I прибавляют 1 *мл* воды, нагревают 30—60 мин. при 30—35°, экстрагируют 7—8 раз порциями по 5 *мл* эфира, выход 35—40 *мг*, чистота 70—80%. Неочищ. I прибавлением 47,1 *мг* гуанидиннитрата, 1,7 *мл* CH_3ONa и 1 *мл* CH_3OH превращен в моногидрат 2,4,5-триамино-6-оксипиримидинсульфата-4-C^{14}, выход 59%, считая на $KC^{14}N$. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 26906. Т. Шаткина

68935. Синтезы хлоргидрата δ-аминолевулиновой кислоты, меченной изотопами. II. Хлоргидрат δ-аминолевулиновой-4-C^{14} кислоты. Пиша, Херберт (Synthèse du chlorhydrate de l'acide δ-aminolévulique marqué par les isotopes. II. Chlorhydrate d'acide δ-aminolévulique ^{14}C-4. Pichat L., Herbert M.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 673—677 (франц.)

Изучены два метода (А и Б) синтеза хлоргидрата δ-аминолевулиновой-4-C^{14} к-ты (I) из хлористого фталилглицила-1-C^{14} (II). Радиохим. выход определяли графически по хроматограммам на бумаге. Метод А. 2,47 ммоля глицина-1-C^{14} (III), уд. активность (*a*) 3,19 *мкюри/ммоль*, нагревали с 2,75 ммоля фталевого ангидрида (105°, 1 час), удаляли избыток ангидрида и обрабатывали остаток 1,3 *мл* $SOCl_2$ (кипячение 1 час). По охлаждении прибавляли 1 *мл* безводн. C_6H_6, выпаривали досуха, снова прибавляли C_6H_6 и операцию повторяли несколько раз. Остаток возгоняли при 80—100°, выход II 88—92%, т. пл. 81—83°. 5,5 ммоля CH_2N_2 в 7,5 *мл* абс. эфира при —10 — (—5°) прибавляли к эфир. р-ру II, осадок суспендировали в 15 *мл* лед. CH_3COOH и постепенно добавляли 48%-ную HBr, выход 1-бром-3-фталимидопропанона-2,2-C^{14} (IV) 79% (на исходный III), т. пл. 168° (из бзл.). К 4 ммолям $NaCH(COOR)_2$ ($R = C_2H_5$ или *трет*-C_4H_9) (получены из $CH_2(COOR)_2$ в 15 *мл* $HCON(CH_3)_2$ и 1,95 ммоля NaH, 3 часа, 20°) добавляли р-р 1 ммоля IV в 15 *мл* $HCON(CH_3)_2$ или 20 *мл* *трет*-C_4H_9OH, перемешивали 3 часа при 20°, упаривали досуха, промывали водой, обрабатывали 10 *мл* диоксана, насыщ. при 0° HCl-газ (20°, 15 час.), снова упаривали, остаток растворяли в смеси конц. HCl-лед. CH_3COOH (1 : 1), кипятили 24 часа, затем испаряли досуха. После 3-кратного повторения гидролиза и отделения фталевой к-ты водн. фильтрат очищали пропусканием через колонку с ионообменной смолой (в кислотной форме; лучшие результаты получены на дауэкс-50 X-4) при 20°, промывая сначала 0,05 н. HCl, затем 1 н. HCl с объемной скоростью 6 *мл/час*. Радиохим. выход I 39% (на исходный III), *a* 450 μ *кюри/ммоль*. Из III-2-C^{14} аналогичным путем можно синтезировать I-5-C^{14}. Метод Б. II конденсировали с $ROOCCH_2CR''(COOR')_2$, где $R = R' = C_2H_5$ или $R = C_2H_5$, R' = *трет*-C_4H_9, или $R = R'$ = — тетрагидропиранил, R'' = Na или C_2H_5OMg; дальнейшую обработку проводили как в А. Выход I по методу Б очень мал и его нецелесообразно использовать для синтеза I. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 44627. Ю. Сорокин

68936. Синтез уреидо-C^{14}-янтарной кислоты и урацил-4-карбоновой-2-C^{14} кислоты из мочевины-C^{14}. Такэяма, Ногути, Миура, Исидатэ (Synthesis of ureido [^{14}C] succinic acid and orotic [2-^{14}C] acid from urea [^{14}C]. Takeyama Shigeyuki, Noguchi Teruhisa, Miura Yoshiaki, Ishi-

date Morizo), Pharmac. Bull., 1956, **4**, № 6, 492—495 (англ.)

Уреидо-C^{14}-янтарная к-та (I) и урацил-4-карбоновая-[2-C^{14}] к-та (II) синтезированы видоизмененным методом (Nyc. Mitchell, J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 1382) из мочевины-C^{14} (III). 1,65 *г* аспарагиновой к-ты, 0,75 *г* III с радиоактивностью 1 *мкюри*, 3,08 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в 3,75 *мл* воды кипятят 4,5 часа, добавляют 3 *мл* конц. HCl, смесь оставляют на 12 час., выход I 36,2%, т. пл. 178—180° (из воды), уд. активность 77 100 имп/мин/μмоль. 0,75 *г* I в 2,5 *мл* 20%-ной HCl упаривают почти досуха, выход 5-карбоксиметилгидантоина-2-C^{14} (IV) 91%, т. пл. 210—215° (из воды). Смесь 0,612 *г* IV, 0,79 *г* брома и 2,5 *мл* лед. CH_3COOH нагревают (100°, 2 часа), осадок суспендируют в 7,7 *мл* кипящей воды 20 мин., охлаждают, выход 5-карбоксиметилиденгидантоина-[2-C^{14}] (V) 62%. 0,374 *г* V в 12,5 *мл* 1 *М* KOH оставляют при 64° 2 часа, подкисляют конц. HCl, выход II 77,4% или 15,7%, считая на III, т. пл. 320° (разл.; из воды), уд. активность 72 400 имп/мин/μмоль. Т. Шаткина

68937. Синтез спазмолитина, меченного радиоактивным углеродом C^{14} в карбонильной группе. Дашкевич Л. Б., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 724—726

Спазмолитин-C^{14} $(C_6H_5)_2CHC^{14}OO(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$ (I) получен р-цией Na-соли дифенилуксусной-C^{14} к-ты (II) с $Cl(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$ (III). II получен взаимодействием $(C_6H_5)_2CHNa$ (IV) с $C^{14}O_2$. К 6 *г* Na, измельченного в ксилоле, при 110° и перемешивании 5000—6000 об/мин, добавляют в атмосфере N_2 15 *г* C_6H_5Cl и 65 *мл* сухого C_6H_6, смесь перемешивают 1 час при 20—30°, затем прибавляют 17 *г* $(C_6H_5)_2CH_2$, через 24 часа (~20°) нагревают при 50—60° несколько часов. Через полученную смесь, содержащую **IV**, пропускают $C^{14}O_2 + CO_2$ 7—8 час. при 60—70°, затем выливают в воду, водн. слой подкисляют H_2SO_4, выход II 13 *г*, радиоактивный выход 50%, т. пл. 136—137° (из горячей воды). 10 *г* II нагревают 24 часа с 6,5 *г* III и 40 *мл* абс. ацетона, пропускают сухой HCl, осадок отделяют, радиоактивный выход I 42%, т. кип. 156—160°/6—8 *мм*, т. пл. 113—114° (из $CH_3COOC_2H_5$); пикрат, т. пл. 143—144°; йодгидрат, т. пл. 118—119°. Т. Шаткина

68938. Анальгетики: *α-dl* 4-диметиламино-1,2-дифенил-3-метил-2-пропионоксибутан-N-метил-C^{14}. Поланд, Салливан, Мак-Махон (Analgesics: *α-dl*-4-dimethylamino-1,2-diphenyl-3- methyl-2-propionoxybutane-N-methyl C^{14}. Pohland A., Sullivan H. R., McMahon R. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1442—1444 (англ.)

Для изучения обменных процессов в организме осуществлен синтез *α-dl*-4-диметиламино-1,2-дифенил-3-метил-2-пропионоксибутана-(N-метил-C^{14}) (I), обладающего анальгетич. действием. 0,73 моля $C_6H_5CH_2NHCH_3 \cdot HCl$, 1,1 моля $(CH_2O)_n$, 0,73 моля пропиофенона, 220 *мл* абс. спирта и 2 *мл* конц. HCl кипятят 3 часа, охлаждают, после отгонки спирта в вакууме остаток растворяют в 300 *мл* воды, извлекают эфиром β-бензилметиламино-α-метилпропиофенон (II), выход 49%, т. кип. 147—148°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5532. 0,4 моля II прибавляют по каплям к р-ру $C_6H_5CH_2MgCl$ (из 0,66 моля $C_6H_5CH_2Cl$, 1,7 моля Mg и 1,5 *л* эф.), смесь оставляют на 12 час. и разлагают 140 *мл* насыщ. р-ра NH_4Cl, эфирный р-р сушат, насыщают сухим HCl (газ), смесь растворяют в 1,3 *л* кипящего ацетона, при охлаждении выпадает хлоргидрат (ХГ) β-*dl*-4-бензилметиламино-1,2-дифенил-3-метилбутанола-2 (β-*dl*-III), выход (после трех кристаллизаций) 39%, т. пл. 114—115° (из CH_3OH-этилацетата). Из ацетонового р-ра этилацетатом осаждают ХГ *α-dl*-изомера III, выход 25%, т. пл. 176—177° (из CH_3OH-этилацетата-эф.). 0,03 моля *α-dl*- III в 100 *мл* лед. CH_3COOH восстанавливают над 6 *г* 5% Pd/C, выход ХГ *α-dl*-4-метиламино-1,2-дифенил-3-метилбутанола-2 (*α-dl*-IV) 80%, т. пл. 157—158° (из CH_3OH-этилацетата). Аналогично получают ХГ β-*dl*-IV, выход 88%, т. пл. 214—215°. 0,013 моля *α-dl*-IV, 25 *мл* 30—40%-ного CH_2O и 56 *мл* HCOOH нагревают ~12 час., р-р упаривают, прибавляют NH_4OH, эфиром извлекают ХГ *α-dl*-6-бензил-3,5-диметил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазина (*α-dl*-V), выход 71%, т. пл. 223—224°. Также получают ХГ β-*dl*-V, выход 92%, т. пл. 226—227° (из CH_3OH-этилацетата). 0,0065 моля ХГ *α-dl*-V в 50 *мл* лед. CH_3COOH восстанавливают над 2 *г* 5% Pd/C, выход ХГ *α-dl*-4-метиламино-1,2-дифенил-3-метилбутанола-2 (VI) 65%, т. пл. 231—232° (разл.; из CH_3OH-этилацетата). Р-р 1,7 моля **VI** и 1,9 моля $C^{14}H_2O$ с радиоактивностью *а* 1,3 *мкюри* в абс. спирте гидрируют при 250° и 1 *ат* над 500 *мг* 5% Pd/C 7 час. методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 50910), выход ХГ *α-dl*-4-диметиламино-1,2-дифенил-3-метилбутанола-2-(N-метил-C^{14}) (**VII**) 100%, т. пл. 229—230°. 0,85 моля **VII**, 1 *мл* $(C_2H_5CO)_2O$ и 0,5 *мл* $(C_2H_5)_3N$ нагревают в атмосфере N_2 8 час. при 82°, к охлажд. смеси прибавляют 30 *мл* эфира, 10 *мл* воды и 700 *мг* $NaHCO_3$, эфирный р-р обрабатывают углем, сушат, упаривают, остаток растворяют в 25 *мл* эфира и обрабатывают сухим HCl, выход ХГ I 137 *мг*, т. пл. 168—170°, радиоактивный выход 40% (считая на $C^{14}H_2O$), *а* 1,9 *мкюри/мг*. Т. Шаткина

68939. Синтез антрацена, 9-метилантрацена и 1,2-бензантрацена, меченных C^{14}. Хадлер, Раха (Synthesis of C^{14} labeled anthracene, 9-methylanthracene and 1,2-benzanthracene. Hadler Herbert I., Raha C. R.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 433—435 (англ.)

Описан синтез антрацена-9,10-C^{14} (I), 9-метилантрацена-9,10-C^{14} (II) и 1,2-бензантрацена-9,10-C^{14} (III) из фталевого ангидрида-7-C^{14} (**IV**). К 1,06 ммоля **IV** (РЖХим, 1955, 51905) в 2 *мл* очищ. CH_2ClCH_2Cl в атмосфере N_2 при перемешивании прибавляли 10 мин. порциями 0,0022 моля $AlCl_3$, при охлаждении 1,15 *мл* CH_2ClCH_2Cl и 0,4 *мл* CH_2Cl_2, затем за 30 мин. 0,044 моля сухого C_6H_6 (Baddeley G., J. Chem. Soc., 1949, S99). Смесь перемешивали (0°, 30 мин. и 20°, > 20 час.), приливали при 0° 6 *мл* 6 н. HCl, упаривали, остаток экстрагировали эфиром, щел. вытяжку подкисляли 6 н. HCl и извлекали эфиром *о*-бензоилбензойную-13,14-C^{14} к-ту (**V**), выход 95%, т. пл. 127—128° (испр., после возгонки). 0,7 ммоля **V** смешивали с 0,8 *мл* дымящей H_2SO_4 (20% ангидрида) («Синтезы органич. препаратов», М. Изд-во ин. лит., 1949, сб. 1, 253), нагревали 15 мин., охлаждали до 0°, прибавляли лед, извлекали $CHCl_3$ 9,10-антрахинон-9,10-C^{14} (**VI**), выход 84%, т. пл. 282,1—284,3° (после возгонки). 0,3 ммоля **VI**, 0,007 моля $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,001 моля Sn и 3 *мл* CH_3COOH при перемешивании кипятили 1 час, разбавляли 25 *мл* воды, C_6H_6 извлекали антрон-9,10-C^{14} (**VII**), выход 88%, т. пл. 150,4—152,7° (после возгонки). 0,263 ммоля **VII** в 25 *мл* C_6H_6 прибавляли 45 мин. в атмосфере N_2 при охлаждении к р-ру Гриньяра (0,0012 моля Mg, 10 *мл* эфира и 0,0162 моля CH_3J), перемешивали > 3 час., кипятили 1 час, через 16 час. прибавляли 25 *мл* воды, C_6H_6 извлекали **II**, выход 63%, т. пл. 61—63° (возогнан; из водн. сп.). 0,3 ммоля **VII** кипятили с 3 *мл* 3 н. NaOH, 0,013 моля активированного Zn (Woodward R. B. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4223) 90 мин. в атмосфере N_2 при перемешивании, прибавляли 1,1 *мл* диоксана, свободного от перекисей, кипятили 1 час, охлаждали, добавляли 25 *мл* воды, C_6H_6 извлекали **I**, выход (после возгонки при 215°/35 *мм*) 82%, т. пл. 210,2—212,1°, без диоксана выход I 55%, в *н*-C_3H_7OH — 62%. К 0,327 ммоля 1,2-бенз-9,10-антрахинона-9,10-C^{14} (получение см. первую ссылку) в 4 *мл* лед. CH_3COOH прибавляли

0,0015 моля $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 2 *мл* 12 н. HCl, кипятили 2 часа (через 1 час добавляли $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 12 н. HCl и лед. CH_3COOH), разбавляли водой, $CHCl_3$ извлекали **III**, выход 69%, т. пл. 157,5—158° (испр.). Описан также синтез 9,10-антрахинона, выход 88%, окислением 9-метилантрацена $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ в CH_3COOH. Приведены значения $\lambda_{макс}$ в УФ-свете для **II**.

Т. Шаткина

68940 К. Синтезы гетероциклических соединений. Вып. I. Гл. ред. **Минджоян А. Л.**, Ереван, АН АрмССР, 1956, 84 стр., 5 руб.

68941 Д. Изучение дибензилиден- и дианизилиденянтарных кислот. Синтез и гидрирование. Клюзель (Contribution à l'étude des acides dibenzylidène et dianisylidène succiniques: synthèse et hydrogénation. Thèse. Cluzel Roger. Clermont-Ferrand, impr. de Mont-Louis, 1955, 54 p., ill.) (франц.)

68942 Д. Аналоги *l*-адреналина. Джонсон (Analogs of epinephrine. Johnson William K. Doct. diss., Univ. Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 713—714 (англ.)

68943 Д. Применение реакции галоидоарилирования для синтеза ароматических аминокислот. Юркевич А. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

68944 Д. Синтез и исследование производных 1,2-дифенил-3,5-диоксопиразолидина. Дэн Жунь-сянь. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. хим.-фармацевт. ин-т, Л., 1957

68945 Д. Взаимодействие тетраалкокси- и алкилалкоксисиланов и их производных с некоторыми неорганическими соединениями. Хананашвили Л. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1957

68946 Д. К вопросу о взаимодействии хлорзамещенных третичных спиртов с треххлористым фосфором и изучение свойств получающихся продуктов. Хайруллин В. К. Автореф. дисс. канд. хим. н., Казанск. хим.-технол. ин-т, Казань, 1957

68947 Д. Исследование пентафенилфосфора. Осанова Н. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Горьковск. ун-т, Горький, 1957

См. также разделы *Промышленный органический синтез* и *Промышленный синтез красителей* **и рефераты:** общие методы 68440. Соединения: алифатич. 68567, 69992, 70325; ароматич. 68178, 68183, 68184, 69993—69995, 69997, 69998; гетероциклич. 68177, 68484; элементоорганич. 68220, 69360—69363, 70325; с мечеными атомами 68329, 68330.

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

68948. 1,5-ангидро-D-альтрит. Зиссис, Рихтмайер (1,5-anhydro-D-altritol. Zissis Emmanuel, Richtmyer Nelson K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5154—5156 (англ.)

Синтезирован 1,5-ангидро-D-альтрит (I) по схеме: 1,5-ангидро-D-сорбит (II) (тетрабензоат, т. пл. 100—102° (из сп.), $[\alpha]^{20}D + 43,4°$ (*c* 1,1; хлф.)) → 1,5-ангидро-4,6-бензилиден-D-сорбит (т. пл. 164—165° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D - 21,2°$ (*c* 0,5; хлф.)) → 1 : 5-ангидро-4 : 6-бензилиден-2, 3-дитозил-D-сорбит (т. пл. 185—189° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D - 48,5°$ (*c* 1,5; хлф.)) → 1 : 5,2 : 3-диангидро-4 : 6-бензилиден-D-аллодульцит (или D-маннит) (выход 91%, т. пл. 129—130° (из сп. и хлф.-пентана), $[\alpha]^{20}D + 35°$ (*c* 0,5; хлф.)) → 1 : 5-ангидро-4 : 6-бензилиден-D-альтрит (выход 65%, т. пл. 125—126° (из хлф.-пентана), $[\alpha]^{20}D + 1,7°$ (*c* 0,5; хлф.)) → I (т. пл. 127—129° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D + 28,4°$ (*c* 1,2, вода)). I синтезирован также из пентаацетата α-D-альтропиранозы действием HBr и затем $LiAlH_4$, выход 1,5%. Из I получены тетраацетат (т. пл. 104—105° (из хлф.-пентана), $[\alpha]^{22}D - 22,7°$ (*c* 1,3; хлф.)) и тетрабензоат (т. пл. 176—177° (из сп. или хлф.-пентана), $[\alpha]^{20}D - 6,8°$ (*c* 1,5; хлф.)). Приведены величины $[\alpha]^{20}D$ для ряда ангидроспиртов в 5% молибдате (*c* 0,40) и в подкисленном молибдате (*c* 0,32) соответственно: I, +31,4°, +26,6°; II, +41,9°, +40,5°; 1 : 5-ангидро-D-маннит, —51,5°, —48,3°; 1 : 5-ангидро-D-дульцит, +80,3°, + 77,7°; 1 : 4-ангидро-D-дульцит, —20,3°, — 21,1°. Описан 1 : 5-ангидро-4 : 6-бензилиден-2-*n*-толуолсульфо-D-сорбит, т. пл. 175—179° (из хлф.-пентана).

В. Векслер

68949. Новый синтез производных D-эритрозы из D-арабинозы. Баллу (A new synthesis of D-erythro-derivatives from D-arabinose. Ballou Clinton E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 165—166 (англ.)

Синтезирована 2 : 3-изопропилиден-D-эритроза (I) по схеме: β-D-бензиларабинозид → 3 : 4-изопропилиден-β-D-бензиларабинозид (т. пл. 55—58° (из эф.), $[\alpha]D - 209°$ (*c* 2; сп.)) → 3 : 4-изопропилиден-β-D-арабиноза (т. пл. 82—85°) → I (действием $NaBH_4$ и затем $NaJO_4$, выход 77%). I — сироп, $[\alpha] D - 78°$ (в метаноле). Из I получен 2 : 3-изопропилиден-β-D-метилэритрозид, т. кип. 66—67°/7,5 *мм*, $[\alpha]D - 137°$ (*c* 1; хлф.), вопреки литературным данным (Overend W. и др., J. Chem. Soc., 1949, 1358) не восстанавливает Фелингову жидкость. Получен также диэтилмеркапталь 2,3-диацетил-4-трифенилметил-D-эритрозы (II). Этот путь получения II не имеет преимуществ перед синтезом из 4 : 6-этилиден-D-глюкозы.

В. Векслер

68950. Выделение 2-метил-D-ксилозы из гемицеллюлозы листьев сливы. Андрюс, Хаф (The isolation of 2-O-methyl-D-xylose from plum leaf hemicellulose. Andrews P., Hough L.), Chemistry and Industry, 1956, № 43, 1278 (англ.)

Продолжая изучение биосинтеза гемицеллюлозы из листьев сливы (var. *Victoria*), авторы подтвердили идентичность моносахаридов, найденных ранее при помощи хроматографии на бумаге, и нашли дополнительно ряд соединений, в том числе 2-метил-D-ксилозу (I). Гидролизат (1 н. H_2SO_4, 8 час.; 100°) гемицеллюлозы после нейтр-ции ($BaCO_3$) и удаления уроновых к-т был пропущен через колонку с углем (РЖХим, 1957, 15941). Смывание водой дало смесь моносахаридов, которая разделена хроматографией на бумаге. Главные составные части: D-галактоза, L-арабиноза, D-ксилоза (IV) получены в кристаллич. виде. Кроме того изолированы в малых кол-вах L-рамноза, L-фукоза и D-манноза, они были превращены в фенилгидразоны. Дальнейшее смывание угольной колонны 2,5%-ным спиртом дало фракцию с содержанием OCH_3-группы 17,2%; в этой фракции выделена хроматографированием на бумаге монометилпентоза, идентичная I, т. пл. 132—133° (из ацетона), $[\alpha]^{21}D + 37 \pm 6°$ (*c* 0,27; вода). Проведено деметилирование HBr с последующей хроматографией на бумаге, показано, что I является производным ксилозы. Так как окисление метаперйодатом в присутствии $NaHCO_3$

дало 1,0 моль HCHO, положение метильной группы или $C_{(2)}$ или $C_{(3)}$. Физич. константы согласуются с таковыми для 2-метил-D-ксилозы (т. пл. 133 — 135°), сравнена хроматограмма с подлинным образцом и получена рентгенограмма. Это первая метилированная альдопентоза, найденная в природе. Дан предполагаемый механизм образования I. Л. Михайлова

68951. **Действие пятихлористого фосфора на 1:2; 5:6-диизопропилиден-D-глюкофуранозу. Смит** (The action of phosphorus pentachloride on 1:2-5:6-di-O-isopropylidene-D-glucofuranose. Smith D. C. C.), J. Chem. Soc. 1956, May, 1244—1247 (англ.)

Показано, что монохлордиизопропилиденгексоза (I), т. кип. 120°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,4734, $[\alpha]^{20}D$ +35,4° (*c* 1,95; CH_3OH), образующаяся при действии PCl_5 на 1:2,5:6-диизопропилиденглюкофуранозу, имеет строение 6-дезокси-6-хлор-1:2, 3:5-диизопропилиденглюкофуранозы, а не 3-дезокси-3-хлор-1:2, 5:6-диизопропилиденглюкофуранозы, как ранее предполагалось (Allison, Hixon, J. Amer. Chem. Soc., 1926, **48**, 406). Строение I доказано окислением $NaJO_4$ продукта гидролиза I, т. е. 6-дезокси-6-хлор-D-глюкозы (II), т. пл. 135—136°, $[\alpha]^{20}D$ + 46,6° (*c* 7,6; вода); фенилозазон II, т. пл. 167—171°. Конфигурация I подтверждена превращением II в смесь аномерных глюкопиранозидов. Глюкозиды превращены в ангидрогексапиранозид, т. кип. 90°/0,05 *мм*, гидролиз которого дал 3:6-ангидро-β-D-глюкофуранозу, т. пл. 122—123°, $[\alpha]D$ + 53,8° (*c* 1,9; вода). Миграция изопропилиденовой группы из положения 5:6 в 3:5 происходит при хлорировании. Л. Михайлова

68952. **Образование ацидредуктонов. Эйлер, Хассельквист** (Entstehung von *aci*-Reduktonen. Euler Hans von, Hasselquist Hans), Arkiv kemi, 1955, 8, № 1, 67—72 (нем.)

В продолжение предыдущих исследований (РЖХим, 1957, 48064) описано получение из глюкозы и аскорбиновой к-ты ацидредуктона II (АРII) и из дегидроаскорбиновой к-ты ацидредуктона III (АРIII), сохраняющих в кислой среде ендиольную структуру и способность восстанавливать реактив Тильманса. АРII образует *n*-нитроанилид, коричневые кристаллы, т. пл. 245° (из CH_3COOH). АРIII, т. пл. 177—178°, идентичен 3,4-диокси-5-метилтетрону (Micheel, Haarhoff, Lieb. Ann., 1940, 545, 28); при действии CH_2N_2 образуют эфир $C_6H_8O_4$, т. пл. 116—116,5° (из бзл.); с $C_6H_5N_2H_3$ дает продукт конденсации $C_{17}H_{18}O_2N_4$, красные иглы, т. пл. 184,5—185° (из CH_3COOH). В. Девятнин

68953. **Синтез производных инозамина и инозадиамина из бромгидринов инозита. Вулфром, Рейделл, Хазбанд, Мак-Касленд** (Synthesis of inosamine and inosadiamine derivatives from inositol bromohydrins. Wolfrom M. L., Radell Jack, Husband R. M., McCasland G. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 160—164 (англ.)

Из *мио*-инозита действием CH_3COBr с последующим ацетилированием получены: пентаацетат 6-бромкверцита (I) (конфигурация *мезо*-(1,3,5), где в скобках указаны № С-атомов, у которых OH-группы находятся по одну сторону цикла), тетраацетат *n*-дибромциклогексантетраола (D,L-(1,3,4)) (II) и тетраацетат *м*-дибромциклогексантетраола (D,L-(1,3,4)) (III) с выходами 3,11 и 4% соответственно. При нагревании в запаянной трубке 3,8 *г* I (чистоты 60—70%) с жидким аммиаком в диоксане (13 час., 75—80°) и ацетилировании продукта получены гексаацетаты двух диастереоизомеров изоамина (N-ацетилпента-O-ацетил-6-аминоциклогексанпентаолы-1,2,3,4,5): с т. пл. 275—280° (9 *мг*) (описанный в литературе *мезо*-(1,3,5)) и с т. пл. 155—157° (122 *мг*) (предположительно D,L-(1,2,4)), разделенные кристаллизацией из уксусноэтилового эфира. Аналогично из II и III получены гексаацетаты диастереоизомеров инозадиамина. Из 5 *г* II (68 час., 50—53°) получено 30 *мг* в-ва с т. пл. 298—303°, из 5 *г* III (60 час., 75°) 134 *мг* с т. пл. 170—173° (оба из уксусноэтилового эфира); изомеры, возможно, идентичны описанным в литературе. Описан также продукт р-ции стрептамина с динитрофторбензолом — N,N'-*бис*-(2,4-динитрофенил)-стрептамин, т. пл. 315—317° (разл.; из нитробензола). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 75088. В. Векслер

68954. **Об аминосахарах. Сообщение I. О получении 1-амино-1-дезоксикетоз. Дрюэ, Хубер** (Über die Herstellung von 1-Amino-1-desoxy-ketosen. 1. Mitteilung über Aminozucker. Druey J., Huber G.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 2, 342—349 (нем.; рез. англ.)

Приведен обзор данных о биологич. значении аминосахаров и путях их синтеза. Разработан метод синтеза изоглюкозаминов. При нагревании в запаянной трубке (100°, 5 час) 18 *г* D-глюкозы, 23,6 *г* дибензиламина и 1 *г* NH_4Cl в 50 *мл* спирта в результате перегруппировки Амадори образуется 1-дезокси-1-дибензиламино-D-фруктоза (I), выход 67%, т. пл. 172—173° (из сп.), $[\alpha]^{23}D$ — 84° (*c* 1,01; пиридин). Аналогично I получена из D-маннозы (кипячение 1 час). При гидрировании I с Pd / C в смеси лед. CH_3COOH и спирта образуется с выходом 94% 1-дезокси-1-амино-D-фруктоза (II), выделенная в виде ее уксуснокислой соли (III), т. пл. 145—146° (из сп.), $[\alpha]^{23}$ *D*—63° (*c* 0,964; пиридин); хлоргидрат II, т. пл. 120—121°. β-Гексаацетил-II, т. пл. 139—140° (из сп.), $[\alpha]^{22}$ *D* — 7° (*c* 1,008, хлф.). III получена также гидрированием D-глюкозофенилозазина (IV) в CH_3COOH. Из 2,39 *г* III и 0,81 *г* KNCO в воде (100°, 2 часа) получен 4-тетраоксибутилимидазолон, выход 64%, т. пл. 177—179° (из CH_3OH + сп.). Действием $C_6H_5NH \cdot NH_2$ на II получен IV. Из D-галактозы тем же способом получают 1-дезокси-1-дибензиламино-D-сорбозу, выход 51%, т. пл. 132—134° (из сп.), $[\alpha]^{21}D$+62° (*c* 0,98; пиридин); уксуснокислая соль 1-дезокси-1-амино-D-сорбозы, сироп, $[\alpha]^{23}$ *D*— 4,7° (*c* 10,0; вода). (*Прим. ред.* так у авторов; фактически при данной р-ции из D-галактозы должны образоваться производные не D-сорбозы, а D-тагатозы). Н. Сидорова

68955. **Синтез сахаров из меньших фрагментов. Часть X. Синтез L-глюкогептулозы. Джонс, Келли** (The syntheses of sugars from smaller fragments. Part X. Synthesis of -glucoheptulose. Jones J. K. N., Kelly R. B.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 2, 95—97 (англ.)

По аналогии с предыдущими исследованиями по ферментативному синтезу 5,6—*бис*-дезокси-D-фруктозы из пропионового альдегида и дифосфата гексозы (I) (см. часть IX, РЖХимБх, 1957, 10549) проведен синтез L-глюкогептулозы (II) действием на р-р I (Na-соль, 5 *г*) и L-эритрозы (2,5 *г*) в 80 *мл* воды (pH 6,8, 4 часа, ~20°, 14 час., 37°) мышечной альдолазы, очищ. диализом. После очистки получена II (0,4 *г*). Из D-эритрозы (3,22 *г*) и I (6 *г*) в тех же условиях получен седогептулозан. Из L-эритрозы (4 *г*) с I (Na-соль, 8 *г*) в присутствии альдолазы гороха получен сироп, содержащий гептулозу, озазон, т. пл. 202—203°, $[\alpha]D$ — 35° (*c* 5,6; пиридин-сп., 2:3), возможно являющуюся аллогептулозой. В качестве примеси обнаружена фруктоза. Г. Крюкова

68956. **Химический синтез сахарозы. Конформационный анализ реакций триацетата 1:2-ангидро-α-D-глюкопиранозы. Лемьё, Хьюбер** (A chemical synthesis of sucrose. A conformational analysis of the reactions of 1,2-anhydro-α-D-glucopyranose triacetate.

Lemieux R. U., Huber G.), J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, № 16, 4117—4119 (англ.)

Описан синтез сахарозы (I) из 1,3,4,6-тетраацетил-D-фруктозы (II) и 1:2-ангидро-α-D-глюкопиранозы (III). Из бензольного р-ра, содержащего 1,4 *г* II, азеотропной перегонкой удалили воду, затем, добавили 1,16 *г* III и удалили р-ритель, смесь нагревали в запаянной трубке (100°, 104 часа). Продукт ацетилировали и хроматографией на бумаге выделили ацетат дисахарида, из которого на магнезол-целите выделили октаацетат I, выход 5,5%. Выход I зависит от условий р-ции (определен методом изотопного разбавления): 80°, 168 час., 8,8% I; 120°, 72 часа, 2,2% I. Образование I из III авторы объясняют конформацией ангидрида и стерич. ограничениями при расщеплении эпоксидного кольца. А. Юркевич

68957. Выделение 5-α-L-арабинозил-L-арабинозы из частично расщепленных камедей вида *Virgilia*. Стивен (The isolation of 5-0-α-L-arabopyranosyl-L-arabinose from partly degraded gums of *Virgilia* species. Stephen A. M.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1919—1921 (англ.)

Камеди *Virgilia oroboides* осаждают из водн. р-ра выливанием в 0,1 н. р-р HCl в спирте, осадок нагревают (6 час., 95°) с 0,01 н. H_2SO_4, нейтрализуют $BaCO_3$. Из сиропа хроматографией на целлюлозе и угле-целите выделяют 3,3 *г* 5-α-L-арабинозил-L-арабинозы (I), $[\alpha]^{20}D$ —14 (*c* 1,5; вода). Фенилозазон I, т. пл. 198—200°, из него с $NaJO_4$ образуется 1,2-бисфенилгидразон мезоксалевого альдегида. Метилированием I получен сироп, т. кип. 170° (т-ра бани)/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4615, $[\alpha]^{20}D$ —16° (*c* 4,6; вода), при гидролизе которого выделены 2, 3, 4-триметил-L-арабиноза, $[\alpha]^{20}D + 120°$ (*c* 0,86; вода), и 2,3-диметил-L-арабиноза, $[\alpha]^{20}D + 107°$ (*c* 1,09; вода). В. Зеленкова

68958. Структура трисахарида, синтезированного действием *Penicillium chrysogenum* на сахарозу. Баллио, Русси (La struttura di un trisaccaride sintetizzato per azione del *Penicillium chrysogenum* sul saccarosio. Ballio Abessandro, Russi Serena), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 5-7, 476—483 (итал.)

В предыдущей работе (РЖХимБх, 1957, 4915) смесь олигосахаридов: α_1 (I), α_2, β_1, β_2 и γ, полученная при действии 65 *мл* диализованного экстракта *Penicillium chrysogenum* на р-р 10 *г* сахарозы в 65 *мл* воды (30°, 11 час.) 2-кратным хроматографированием на колонке со смесью активированного угля и целита 503 (1:1) (Whistler, Durso, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 677) и фракционным вымыванием (РЖХим, 1954, 46570) водой и 50%-ным спиртом, разделена на компоненты. Хроматографированием на бумаге (ватман 3MM, р-ритель: смесь пиридина, *н*-бутанола и воды; 4:6:3; проявитель бензидин и CCl_3COOH (Bacon, Edelman, Biochem; J., 1951, 48, 114) выделены чистые компоненты смеси: I, α_2, β_1, β_2 и γ. I образуется в наибольшем кол-ве, т. пл. 195—197° (из CH_3OH-абс. сп.), $\alpha^{20}D$ +29° (*c* 0,5; вода). Гидролиз I (100°, 45 мин., 0,5%-ная щавелевая к-та) привел к фруктозе и глюкозе в отношении 2:1 (выделены и определены хроматографией на бумаге ватман № 1, р-ритель: *н*-бутанол-ацетон-вода; 2:7:1). По физ. свойствам, результатам гидролиза, рентгенограмме, ИК-спектру и $R_{\text{сахароза}}$ I идентифицирован как трисахарид: α-D-глюкопиранозил-(1 → 2)-β-D-фруктофуранозил-(1 → 2) β-*D*-фруктофуранозид $R_{\text{сахароза}}$ для I (р-ритель: CH_3COOH-*н*-бутанол-вода; 1:4:5; пиридин-*н*-бутанол-вода; 4:6:3 и изопропанол-*н*-бутанол-вода; 7:1;2) 0,61; 0,73 и соответственно 0,69. Л. Яновская

68959. Строение гемицеллюлозы тсуги разнолистной (*Tsuga heterophylla*). II. Гидролиз метилированной гемицеллюлозы. Даттон, Смит (The constitution of the hemicellulose of western hemlock (*Tsuga heterophylla*). II. Hydrolysis of the methylated hemicellulose. Dutton G. G. S., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3744—3748 (англ.)

Гемицеллюлоза (ГЦ) из тсуги разнолистной, полученная щел. экстракцией делигнифицированной древесины, содержит полисахарид разветвленного строения — *арабо*-метоксиглюкуроноксилан, боковые цепи которого состоят из 4-метил-D-глюкуроновой к-ты и L-арабофуранозы, связанных в положениях 2 и 3 с основной цепью из остатков D-ксилопиранозы. Метилированием ГЦ получено два производных (А и Б), первое из которых с $[\alpha]^{25}D$ —51° (*c* 2; хлф.) и эквивалентным в. 1220 изучено; его гидролиз дал смесь 2,3,4-триметил-D-ксилозы; 2,3,5-триметил-L-арабинозы; 2,3-диметил-D-ксилозы; 2-метил-D-ксилозы, 3-метил-D-ксилозы, 2,3,4-триметил-D-глюкуроновой к-ты и альдобиуроновой к-ты (I). Метилированием I диазометаном и последующим восстановлением $LiAlH_4$ получен 2-(2,3,4-триметил-D-глюкопиранозил)-3-метил-D-метилксилозид, т. пл. 165—167° (из этилацетата), $\alpha]^{27}D + 79°$ (*c* 0,5; вода). Сообщение 1 см. РЖХим, 956, 63599. А. Юркевич

68960. Эфиры глюкозы — производные аминосалициловых кислот. Фой, Фелдман (Clucose ester derivatives of aminosalicylic acids. Foye William O., Feldmann Edward G.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient., 1955, 44, № 8, 467—472 (англ.)

С целью получения аналогов ПАСК действием 2-бензилокси-4-нитробензоилхлорида (I) на диацетонглюкозу (II) в безводн. пиридине (III) при 20° получена 1:2, 5:6-диизопропилиден-3-(2′-бензилокси-4′-нитробензоил)-глюкофураноза (IV), выход 79%, т. пл. 99,5—100° (из CH_3OH). Восстановлением IV над Pt (из PtO_2) и последующим действием HCl (газа) получен хлоргидрат 6-(2′-бензилокси-4′-аминобензоил)-глюкопиранозы, т. пл. 116—119° (разл.) (в результате миграции ацильной группы и перестройки цикла). Аналогично получены 1:2, 5:6-диизопропилиден-3-(2′-бензилокси-5′-нитробензоил)-глюкофураноза, выход 83%, т. пл. 135,5—137° (из CH_3OH), и хлоргидрат 1:2-изопропилиден-6-(2′-бензилокси-5′-аминобензоил)-глюкопиранозы, выход 31%, т. пл. 181—183° (разл.; из бутанола). При проведении р-ции в смеси III-C_6H_6 при 50° получены 1:2-изопропилиден-6-(2′-бензилокси-5′-нитробензоил)-глюкофураноза, т. пл. 172—173° (из хлф.), а также выделен ангидрид-2-бензилокси-4-нитробензойной к-ты, т. пл. 153—153,5° (из бзл.-петр. эф.) (I получали из $SOCl_2$ и соответствующей к-ты и к смеси прибавляли II). Восстановлением IV, осаждением продукта из эфирного р-ра и высушиванием получили 1:2, 5:6-диизопропилиден-3-(2′-бензилокси-4′-аминобензоил)-глюкофуранозу, выход 93%, т. пл. 70—74°. Действием PCl_5 на соответствующие к-ты синтезированы 2-бензилокси-4-нитробензоилхлорид, выход 90%, т. пл. 123—124,5°, и 2-бензилокси-5-нитробензоилхлорид, выход 92%, т. пл. 103,5—104,5°. Получены также метиловый эфир 2-бензилокси-4-нитробензойной к-ты, т. пл. 90—91°, и метиловый эфир 2-бензилокси-5-нитробензойной к-ты, т. пл. 88,5—89,5°. И. Л.

68961. Об углеродной цепи терпенов (о строении концевой группы терпеновых соединений). Мороэ (テルペンの尾はどうなつた？(鎖状テルペン化合物の末端構造をめぐる論争其後).諸江辰男),香料Корё, 1956, № 42, 40—46 (японск.)

Рассмотрены новейшие литературные данные о строении концевой группы терпенов типа линалоола и гераниола. Библ. 12 назв. Л. Яновская

68962. Синтетические исследования в области полиеновых соединений. Х. Направление и стереохимическая специфичность дегидратации эфиров 3,7-диметилоктаен-6-ол-3-овой-(1) кислоты (β-окси-α-β-дигидрогераниевой) и 5,9-диметилдекадиен-2,8-ол-5

овой-(1) кислоты. Самохвалов Г. И., Миропольская М. А., Преображенский Н. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 10, 2793—2797

При дегидратации эфиров β-окси-α,β-дигидрогераниевой к-ты (I, к-та) образуется смесь *цис-* и *транс-*изомерных эфиров 3,7-диметилоктадиен-2,6-овой (II) и 3,7-диметилоктадиен-3,6-овой (III) к-т. При дегидратации I 1) пиролизом ацетата I, 2) действием в пиридине а) $POCl_3$ и б) PBr_3 получают смесь продуктов, содержащую соответственно ~100, 83—85 и 58—60% α,β-изомера при соотношении *транс-* и *цис-*форм 3,7 : 1; 1 : 4 и 1 : 10. Различие в соотношении пространственных изомеров объясняется замещающим галоидированием с обращением конфигурации и последующим отщеплением галоидоводорода при использовании метода 2, а образование α,β- и β,γ-изомеров — конкурирующим влиянием COOR-группы, повышающей подвижность протона у α-C-атома и алкильных групп, способствующих образованию этиленов с наибольшим числом заместителей. Введение винильной группы между COOR и активируемой ею CH_2-группой повышает выход γ,δ-изомеров, что обусловлено усилением влияния карбоксила за счет легко поляризующейся двойной связи и эффектом образования коньюгированных двойных связей. При дегидратации эфиров 5,9-диметилдекадиен-2,8-ол-5-овой-1 к-ты по методу 2а или 2б образуются преимущественно эфиры 5,9-диметилдекатриен-2,4,8-овой к-ты (V, к-та). К смеси 0,472 моля PBr_3 и 1,7 *мл* пиридина приливают при 50—60° р-р 0,8 моля этилового эфира I, добавляют 5 *мл* пиридина, перемешивают при 50—60° 30 мин. и выделяют смесь II и III (выход 73,5%), которую разделяют следующим образом. При восстановлении смеси $LiAlH_4$ получают смесь 3,7-диметилоктадиен-2,6-ола-1 и 3,7-диметилоктадиен-3,6-ола-1 (IV) (выход 89%), при окислении которой MnO_2 в петр. эфире (50—60°, 3 часа) получают смесь *цис-* и *транс-*изомеров неокисляемого IV (40%) и цитраля. Последнюю обрабатывают семикарбазидом и хроматографированием на Al_2O_3 разделяют семикарбазоны нераля, т. пл. 170—171° (из CH_3OH), и гераниаля, т. пл. 162—163° (из CH_3OH). Аналогично действием PBr_3 на этиловый эфир IV получают этиловый эфир V (выход 77%), который омыляют 10%-ным спирт. р-ром KOH. При действии на полученную к-ту $LiCH_3$ образуется псевдоионон, выход 86%. Последний переводят в 2,4-динитрофенилгидразон и разделяют хроматографированием на Al_2O_3, получают изомеры с т. пл. 148—149° и 118—119°.
В. Черкаев

68963. **Повторное исследование скипидаров: индийского и флоридской скипидарной сосны. Сатерленд, Уэлс** (A re-examination of indian and loblolly turpentines. Sutherland Maurice D., Wells J. W.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 11, 1272—1275 (англ.)

Индийский скипидар содержит 71% α-пинена (I); аддукт с тиогликолевой к-той (к-та II), т. пл. 161—162° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ −20,5° (*c* 0,68; CH_3OH), 22% β-пинена (III), аддукт с II, т. пл. 156,6—157,5° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ −16,5° (*c* 1,56; CH_3OH), ~1% мирцена (IV), лимонена (V) и *n*-цимола, ~1% метилхавикола, ~1% неидентифицированных сесквитерпенов и ~0,5% неидентифицированного кетона, т. кип. 87,5—88,3°/10 *мм*, d_4^{25} 0,9577, $n^{25}D$ 1,5055; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 210,5—212° (из этилацетата). В скипидаре флоридской скипидарной сосны найдены I, III, IV, V, Δ^3-карен, α-туйен, терпинолен и β-карен. Для получения аддукта с II 1 *мл* фракции скипидара и 2 *мл* II встряхивают 4 часа с несколькими каплями аскаридола, через 24 часа добавляют эфир, удаляют II экстракцией водой и выделяют аддукт в виде S-бензилтиурониевой соли, выход 83%. В. Ч.

68964. **Исследование в области терпина и родственных соединений. II. Действие серной кислоты на лимонен, α-терпинеол, *цис*-терпин и цинеол-1,8. Ломбар, Гейгер** (Études dans le domaine des terpines et des corps apparentés. II. Action de l'acide sulfurique sur le limonène, l'α-terpinéol, la *cis*-terpine et le cinéol 1-8. Lombard René, Geiger Edouard), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1564—1567 (франц.)

Обработкой лимонена (I), α-терпинеола (II), *цис*-терпина (III) и цинеола-1,8 (IV) H_2SO_4 различной конц-ии при −10 — +15 получена смесь III и *транс*-терпина (V). Перечисляются: конц-ия к-ты в вес.%, время в час., т-ра в °C, соотношение H_2SO_4/исходное в-во, соотношение III/V, выход V: I, 55, 100, −10, 6, 0,25, 3,8; I, 78, 1, −10, 11, 0,25, 5,3; II, 55, 0,5, 15, 5, 0,53, 26,3; II, 55, 1, 15, 5, 0,44, 22; III, 55, 2, 15, 5, 0,4, 23; III, 64, 0,5, 15, 5, 0,35, 18; IV, 64, 1, 15, 5, 0,66, 14,5; IV, 55, 2, 15, 5, 0,59, 11,5. Водн. р-р содержит моно- и дисульфаты терпина, гидролизом которых получают V. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 39541. С. Кустова

68965. **Изомеризация β-пинена. Видмарк** (Isomerization of β-pinene. Widmark Gunnar), Acta chem. scand., 1955, 9, № 6, 941—946 (англ.)

Показано, что изомеризация β-пинена (I) в α-пинен (II) на $Pd/BaCO_3$ в атмосфере H_2 и последующее сорбциографич. исследование (РЖХим, 1954, 32206) может служить для качеств. и колич. полумикроопределения I. В отличие от ранее опубликованных данных (Richter, Wolff, Ber, 1926, 59, 1733) установлено, что изомеризация сопровождается незначительным гидрированием и вторичными превращениями. Р-ция протекает количественно за 0,5—4 часа, в зависимости от кол-ва и активности катализатора. 5%-ный $Pd/BaCO_3$ активнее, чем Pd-чернь и дает более воспроизводимые результаты. При действии катализатора на сорбциографически однородный или свежеиксленный II без р-рителя или в эфире в его сорбциограмме появляются незначительные изменения (немного усиливающиеся при увеличении продолжительности р-ции от 1 до 12 час.), которые свидетельствуют об образовании побочных продуктов в кол-ве не более нескольких %. Аналогичным изменениям подвергаются Δ^3-карен (III), α-лимонен (IV) и терпинолен (V). I и II после воздействия $Pd/BaCO_3$ имеют сходные сорбциограммы. Сорбциограммы бинарных смесей II с III и V сходны с таковыми смесей I с III и V после изомеризации. Присутствие IV мешает определению небольших кол-в I. Для анализа 1 *мл* образца встряхивают с 50 *мг* 0,5%-ного $Pd/BaCO_3$ в герметичном сосуде (8×50 *мм*), заполненном H_2 (в отсутствие последнего изомеризации не происходит). Содержание I определяют способом, описанным ранее (РЖХим, 1957, 60662). Приведена методика приготовления $Pd/BaCO_3$. В. Черкаев

68966. **Продукт дегидратации *экзо*-триметилен-2-*экзо*-норборнанола. Шлейер, Доналдсон** (The dehydration product of *exo*-trimethylene-2-*exo*-norbornanol. Schleyer Paul von R., Donaldson Malcolm M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 76, № 21, 5702 (англ.)

При дегидратации *экзо*-триметилен-2-экзонорборнанола (I) H_3PO_4 образуется экзотриметилен-8-норборнен (II), т. кип. 180°/760 *мм*, $n^{25}D$ 1,4985, а не экзотри-

HOOC HOOC V, COOH COOH IV

метилен-2-норборнен (III), как предполагалось ранее (Bruson H. A., Riener T. W., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2809). I не реагирует с фенилазидом, окисляется

$KMnO_4$ в дикарбоновую к-ту (IV), т. пл. 165,1—165,6° (испр.). Дегидройодированием экзотриметилен-2-экзо-норборнилйодида получен III, т. кип. 176°/760 *мм*, $n^{25}D$ 1,4927; аддукт с фенилазидом, т. пл. 144,6—145,1°, окисляется в дикарбоновую к-ту (V), т. пл. 182,9—183,2°, при перегонке над H_3PO_4 почти нацело превращается в II. Последний получен так же из других стереоизомеров I. В. Черкаев

68967. Изучение сесквитерпеноидов. VII. Производные дезокситетрагидросантонина. Иван, Оки, Кандзаки (セスキテルペノイドの研究 .第 7 報. Desoxytetrahydrosantoninの誘導體 . 岩井一成 ,大木英二,神崎敬治), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 12, 1381—1384 (японск.; рез. англ.)

Получающийся при восстановлении дезокситетрагидросантонина (I) диол (II), т. пл. 152—153°, был окислен через монобензоат II в кетол (III). При восстановлении III Na в пропаноле или $NaBH_4$ образуется эпимер II (IV), т. пл. 99—100°. Как показано ранее лактон кетокислоты (V), полученный из тетрагидроалантолактона (VI), при восстановлении амальгамой Na образует изомер VI. При гидрировании же V или при восстановлении его $NaBH_4$ с последующей циклизацией получается исходный VI. I получали через тиокеталь тетрагидросантонина (VII). К охлажд. до —5° смеси 1 *г* тетрагидросантонина, 1 *г* $ZnCl_2$ и 1 *г* Na_2SO_4 прибавили 5 *мл* CH_2SHCH_2SH, оставили на 3 дня при 20° и после обработки получили 0,8 *г* VII, т. пл. 191°, $[\alpha]^8D$ +50,8° (*c* 1,26). Смесь 0,1 *г* VII, 20 *мл* диоксана и 2 *г* скелетного Ni нагревали 8 час. и получили I, т. пл. 154°, $[\alpha]^8D$ +27,6° (*c* 2,1). Смесь 1 *г* бензоата III, 150 *мл* 20%-ного CH_3OH и 3 *г* K_2CO_3 кипятили 3 часа и получили 0,45 *г* III, т. кип. 120—140°/6 *мм*, $[\alpha]^{26}D$ —68,2° (*c* 3,6). К кипящему р-ру 0,75 *г* III в 100 *мл* пропанола прибавили постепенно 11 *г* Na, кипятили 3 часа, добавили еще 35 *мл* пропанола, кипятили еще 30 мин. и после обработки получили 0,7 *г* IV, т. пл. 99—100°, $[\alpha]^{15}D$ —7,9° (*c* 2,25), моно-*n*-нитробензоат IV, т. пл. 101°, $[\alpha]^8D$ — 18° (*c* 1,6).

II R = ⟨H, OH, R′ = CH_2OH; III R =O, R′ = CH_2OH; V =O, R′=COOH

К р-ру 100 *мг* монобензоата II в 15 *мл* CH_3COOH прибавили р-р 37 *мг* CrO_3 в 10 *мл* 90%-ной CH_3COOH, оставили на 4 часа при 20° и получили бензоат III, т. пл. 126°, $[\alpha]^8D$ —50,2° (*c* 2,1). Р-р 450 *мг* V в лед. CH_3COOH гидрировали в присутствии 0,4 *г* PtO_2 и получили 400 *мг* VI, т. пл. 141—143°, $[\alpha]^{23}D$ +12,2° (*c* 3,58). Смесь 1,2 *г* метилового эфира V, 60 *мл* CH_3OH и 400 *мг* $NaBH_4$ в 40 *мл* CH_3OH оставили на 2 дня при 20°, добавили 10 *мл* воды, 20 *мл* разб. HCl, оставили на 2 часа и получили 0,7 *г* VI. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 34501. С. Ананченко

68968. Горькие начала растений. I. Колумбин: предварительные исследования структуры. Кава, Собочевский (Bitter principles of plants. I. Columbin: preliminary structural studies. Cava M. P., Soboczenski E. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5317—5322 (англ.)

Дитерпену колумбину (I) из корней *Jateorrhiza palmata* приписана структура (Ia) со скелетом склареола и *экзо*-положением метиленовой группы по отношению к тетрагидрофурановому кольцу. При гидрировании I с 10%-ным Pd/C в ацетоне при 0° образуется дигидроколумбин (II), выход 82%, т. пл. 239—240,5° (из CH_3OH); при гидрировании I или II в CH_3OH при 28—32° кольцо *C* подвергается гидрогенолизу и образуется октагидроколумбиновая к-та, выход 78%, т. пл. 158—160° (из водн. CH_3OH). При пиролизе I (220°) образуется декарбоксиколумбин (III), т пл. 146,8—148,2° (из сп.), у которого мостик в кольце A отсутствует, OH-группа при $C_{(1)}$ переходит в кетогруппу, не дающую обычных карбонильных производных, а $\Delta^{2,3}$-двойная связь переходит в положение 3,4. При гидрировании III (10%-ный Pd/C, CH_3OH, 50°) образуется октагидродекарбоксиколумбиновая к-та, выход 83%, т. пл. 179—181° (из водн. CH_3OH). При нагревании (5 мин.), 5,12 *г* I с 45 *мл* CH_3OH, 20 *мл* 5%-ного NaOH и 25 *мл* воды образуется изоколумбин (IV), выход 81%, т. пл. 183—187° (разл.; из CH_3OH-CH_2Cl_2), отличающийся от I β,γ-положением двойной связи в кольце *C*. При гидрировании IV с 10%-ным Pd/C в этилацетате при 0° образуется дигидроизоколумбин (V), выход 80%, т. пл. 234—235° (из CH_3OH), после потери кристаллизационного CH_3OH т. пл. 107—108°. При ацетилировании V получен ацетилдигидроизоколумбин, выход 46%, т. пл. 279—238° (из CH_3OH), который при гидрировании на 10%-ном Pd/C дает ацетилоктагидроизоколумбиновую к-ту, выход 74%, т. пл. 229—230° (из CH_3OH). При гидрировании V (10%-ный Pd/C, CH_3OH, 30°) образуется смесь стереоизомерных октагидроизоколумбиновых к-т с неизменным кольцом *A*, выход 54%, т. пл. 140—160°. При пиролизе (240°, 10 мин.) IV дает декарбоксиизоколумбин, выход 62%, т. пл. 203—206° (из CH_3OH), который при нагревании с KOH в CH_3OH (50°, 15 мин.) переходит в Ψ-декарбоксиизоколумбин, содержащий ядро незамещ. при двойной связи циклогексенона, выход 88%, т. пл. 197—200° (из CH_3OH). Ацетилированием I получен ацетилизоколумбин, выход 60—70%, т. пл. 225—230° (разл.), при пиролизе которого (240°, 5 мин.) образуется декарбоксиацетилизоколумбин, который является енолацетатом, содержащим циклогексадиеновую систему, выход 70%, т. пл. 162—163,5°. Метилирование I метилсульфатом в щел. среде приводит к метилизоколумбину (VI), выход 25%, т. пл. 225—229° (разл.; из CH_3OH). При гидрировании VI (10%-ный Pd/C, CH_3OH) кольцо *C* подвергается гидрогенолизу и образуется октагидрометилизоколумбиновая к-та, выход 47%, т. пл. 182,5—185°. При декарбоксилировании VI (240°, 10 мин.) образуется декарбоксиметилизоколумбин, выход 14%, т. пл. 198,5—200° (из CH_3OH). В. Черкаев

68969. Строение андрографолида. III. Кондо, Оно (Andrographolid の構造研究.第 3 報.近藤平三郎,小野綾緒), 乙卯研究所年報, Ицуу кэнкюсё нэмпо, Annual Rept ITSUU Lab, 1955, № 4, 36—39 (японск.); 78—83 (англ.)

Продолжалось исследование строения моноциклич. дитерпена андрографолида (I) (см. сообщение II, Annual Rept ITSUU Lab., 1951, 2, 66). Действием CH_2N_2 на I в среде CH_3OH-эфир (20°, 40 час.) получено пиразолиновое производное I, т. разл. 230°, идентичное производному, описанному Швицером и Каррером (Helv. chim. acta, 1951, 34, 652). При окислении триацетиландрографолида (II) перманганатом получены нейтр. соединение (III), т. разл. 214—215° (осаждение р-ра в $CHCl_3$ бензолом), и монокарбоновая к-та $C_{20}H_{30}O_6$ (IV), т. пл. 172°, содержащая 2 ацетильные

группы и дающая с CH_2N_2 метиловый эфир, т. пл. 75—78° (из эф.). К р-ру 6 *г* II в 10 *мл* ацетона прибавляют по каплям ацетоновый р-р 3,9 *г* $KMnO_4$ (охлаждение, перемешивание 11 час.). От фильтрата отгоняют ацетон, остаток разбавляют 100 *мл* воды и подщелачивают Na_2CO_3. Эфиром извлекают 1,8 *г* сиропа, повторное окисление которого (при нагревании) приводит к IV, выход 0,4 *г*. При подкислении водн. слоя H_2SO_4 получены 3 фракции: 0,35 *г* III, 0,4 *г* IV и сироп, повторное окисление которого также приводит к IV. Р. Топштейн

68970. Выделение и идентификация тараксастерина и β-амирина из птичьего клея растения *Balanophora japonica* Makino. Ягисита (Isolation and identification of taraxasterol and β-amyrin from the bird-lime of *Balanophora iaponica* Makino. Yagishita Kazuyoshi), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, **20**, № 4, 206—210 (англ.)

Показано, что эфир. экстракт неомыляемой фракции растения *Balanophora japonica* Makino (*Balanophoraceae*), содержит два тритерпеноидных спирта — тараксастерин (I) и β-амирин (II). Строение I доказано его изомеризацией в Ψ-тараксастерин (гетеролупеол, III). Из кислой фракции выделена пальмитиновая к-та (IV) и тем самым показано, что II присутствует в виде пальмитата. Высушенные при 60° (10 час.) 475 *г* корневищ и цветов растения *Balanophora japonica* Makino экстрагируют эфиром 60 час. и выделенные 71 *г* экстракта кипятят 60 час. с 15%-ным р-ром KOH в смеси спирт-бензол (1 : 1). Смесь упаривают, разбавляют водой и экстрагируют эфиром 30 час. После подкисления водн. р-ра получают 21,5 *г* фракции жирных к-т (А). Из эфир. экстракта после упаривания получают 49 *г* кристаллов, из которых после кипячения со спиртом выделена желтая сиропообразная фракция (Б) 27,6 *г* и 21,3 *г* кристаллов (В), т. пл. 164—166°. К фракции В в 50 *мл* C_6H_6 прибавляют 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, кипятят 2 часа, удаляют р-рители, полученный ацетат вновь кипятят с 45—50-кратным по весу кол-вом спирта и выделяют 3,7 *г* ацетата I, т. пл. 248—249°, $[\alpha]^{12}D$ +100, 0° (*c* 0,635). Омылением 1 *г* ацетата I (кипячение с 5%-ным спирт. р-ром KOH, 2 часа) получают 0,8 *г* I, т. пл. 220—221°, $[\alpha]^{12}D$ +93,5° (*c* 0,852); бензоат, т. пл. 242°, $[\alpha]^{12}D$ +106,5° (*c* 0,595). Смесь 1 *г* ацетата I, 25 *мл* C_6H_6, 5 *мл* H_2SO_4 и 50 *мл* спирта кипятят 5 час., получают 0,8 *г* III, т. пл. 208—209°, $[\alpha]^{12}D$ +48,5° (*c* 0,65); ацетат, т. пл. 238—240°, $[\alpha]^{12}D$ +56,2° (*c* 0,75). Смесь 27,6 *г* фракции Б, 50 *мл* C_6H_6, 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа, получают 5,5 *г* ацетата II, т. пл. 239°, $[\alpha]^{13}D$ +83,3° (*c* 0,665). 2 *г* ацетата II кипятят с 5%-ным спирт. р-ром KOH и получают 1,8 *г* II, т. пл. 196°, $[\alpha]^{13}D$ +86,2 (*c* 0,583); бензоат, т. пл. 232°. Из фракции А вымораживанием выделено 5,5 *г* IV, т. пл. 61—62°; амид, т. пл. 106°. Приведены ИК-спектры I, III и их ацетатов. С. Ананченко

68971. D-лактонные перегруппировки стероидных -*бис*гидроперекисей. Веллю, Амьяр, Мартель, Варнан (Réarrangements D-lactoniques de *bis*-hydroperoxydes stéroides. Velluz Léon, Amiard Gaston, Martel Jacques, Warnant Julien), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 14, 1937—1940 (франц.)

Полученные при действии H_2O_2 в *трет*-C_4H_9OH на 3-ацетат этиохоланол-3α-диона-11,17 (I) и ацетат эстрона (II) 17,17-*бис*-гидроперекись 3-ацетата этиохоланол-3α-она-11 (III) и 17,17-*бис*-гидроперекись 3-ацетата $\Delta^{1,3,5}$-эстратриенола-3 (IV) при нагревании и в условиях р-ции этерификации образуют соответствующие *D*-лактоны. К р-ру I в 8%-ном р-ре H_2O_2 в *трет*-C_4H_9OH прибавляют 1 каплю конц. HCl, упаривают в вакууме без нагревания и получают III, выход 83%, т. разл. ~190°, $[\alpha]D$ 0° (*c* 0,5; тетрагидрофуран). При аналогичной обработке II образуется IV, выход 90%, т. разл. 125°, $[\alpha]D$ +7,5° (*c* 1; тетрагидрофуран). Образующийся при обработке III $(CH_3CO)_2O$ в пиридине при 20° продукт хроматографируют на Al_2O_3 и выделяют 3-ацетат этиохололактонол-3α-она-11 (V), т. пл. 182°, $[\alpha]D$ +14° (*c* 1; хлф.). Продукт аналогичной обработки IV омыляют, высаживают при помощи HCl и получают эстрололактон (VI), т. пл. 347° (из циклогексанона), $[\alpha]D$ +33° (*c* 1; пиридин). При кипячении III и IV в ксилоле, дибутиловом эфире, этоксиэтаноле и подобных р-рителях происходит образование C-13 эпимеров V и VI. Суспензию 0,2 *г* III в 10 *мл* дибутилового эфира нагревают 30 мин. при 120—125° и получают *D*-люмилактон, т. пл. 265°, $[\alpha]D$ +6° (*c* 1; хлф.). При омылении V и его эпимера образуется одна и та же Δ^{12}-кислота. Суспензию 2 *г* IV в 40 *мл* толуола кипятят 20 мин. и после щел. омыления и подкисления выделяют смесь VI и эпимерного ему люмиэстрололактона, т. пл. 308°, $[\alpha]D$ +10° (*c* 1; пиридин); полученную смесь разделяют при помощи сублимирования при 210°/2—3 *мм*. М. Бурмистрова

68972. Получение и восстановительное расщепление β-окиси эпихолестерина. Сиота, Мори (エピコレステリン β-オキシドの合成と還元開裂反應. 鹽田三千夫, 守和子), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 10, 1192—1194 (японск.)

Показано, что при действии надфталевой к-ты (I) на эпихолестерин (II) образуется смесь α- и β-окисей (III и IV) в соотношении 2,4 : 1, в то время как при действии I на ацетат II соотношение равно 1 : 2,6. При восстановлении IV с $LiAlH_4$ образуются холестандиол-3α,6β (V) и копростандиол-3α,5 (VI) в отношении 3 : 1. Восстановление IV Na в амиловом спирте приводит к холестандиолу-3β,6α (VII). Для доказательства строения V был получен встречным синтезом. При нитровании II образуется нитрат 6-нитроэпихолестерина (VIII), который после восстановления по известному методу (Heilbron I. M. и др., J. Chem. Soc., 1938, 102) и гидролиза дал холестанол-3α-он-6 (IX). Восстановление IX $LiAlH_4$ привело к V. Смесь 1,45 *г* II, 40 *мл* абс. эфира и 1,4 *г* I кипятят 5 час., получают 1,43 *г* смеси, т. пл. 104—118°, хроматографированием которой получено 262 *мг* III (из фракции эф.-бал. 6 : 4, 1 : 1 и 2 : 8), т. пл. 122—123°. Из бензольной фракции получено 79 *мг* IV, т. пл. 165—167°. 100 *мг* β-окиси I обрабатывают 70 *мг* $LiAlH_4$ в 15 *мл* эфира, получают 90 *мг* смеси, т. пл. 160—170°, которую ацетилируют и после хроматографирования выделяют 20 *мг* 3,6-диацетата V, т. пл. 111—112°, и 5,4 *мг* 3-ацетата VI, т. пл. 146°. К нагретому до 130—140° р-ру 123 *мг* IV в 10 *мл* амилового спирта прибавляют 1 *г* Na, нагревают при 150—160° 5 час., полученный продукт ацетилируют, хроматографируют, восстанавливают $LiAlH_4$ и получают VII, т. пл. 215—217°. К суспензии 500 *мг* II в 1,5 *мл* CH_3COOH и 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 6 капель HNO_3, перегнанной над H_2SO_4, перемешивают 13 мин. при 20°, охлаждают до 0° и прибавляют еще 2,5 *мл* HNO_3. Оставляют при 20° и получают 120 *мг* VIII, т. пл. 134—134,5°. Обработка VIII по методу Хейльброна (см. ссылку выше) приводит к VI, выход 50%, т. пл. 158—160°. 88,5 *мг* IX в 7 *мл* эфира восстанавливают 70 *мг* $LiAlH_4$ и получают 74 *мг* V, т. пл. 186—187°. С. Ананченко

68973. Новые производные желчных кислот: Δ^6-холеновые и 6,7-диоксихолановые кислоты. Каган (Nouveaux dérivés d'acides biliaires: acides Δ^6-choléniques et acides 6,7-dihydroxy-cholaniques. Kagan Henri B.), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 10, 1373—1376 (франц.)

Описано получение Δ^6-холеновых к-т методом восстановления продуктов бромирования 7-кетохолановых к-т при помощи KBH_4 и обработки образующихся при этом 6-бром-7-оксихолановых к-т Zn-пылью. При окислении полученных непредельных к-т при помощи HCOOOH образуются *транс*-диолы, а при окислении OsO_4 — *цис*-диолы-6,7. Структура последних подтверждена величинами их мол. вращений. Метиловый эфир 7-кетохолановой к-ты при бромировании дает метиловый эфир 6α-бром-7-кетохолановой к-ты, т. пл. 123—124,5°, $[\alpha]^{16}D$ —64°. Последний восстанавливают KBH_4 в метиловый эфир 6α-бром-7α-оксихолановой к-ты, который при обработке Zn-пылью превращается в метиловый эфир Δ^6-холеновой к-ты (I, к-та), т. пл. 61—61,5°, $[\alpha]^{20}D$ —8,1°, при омылении образующий **I**, т. пл. 160—162°. Из 3α,12α-диокси-7-кетохолановой к-ты получен этиловый эфир 3α,12α-диацетокси-6α-бром-7-кетохолановой к-ты и затем метиловый (II), т. пл. 86,5—87,5°, $[\alpha]^{22}D$ +95,7°, и этиловый (III), т. пл. 83—84,5°, эфиры Δ^6-3α,12α-диацетоксихоленовой к-ты, омыленные в Δ^6-3α,12α-диоксихоленовую к-ту (**IV**), т. пл. 188° (нечетко). Окисление метилового эфира **IV** хромовой смесью дает метиловый эфир Δ^6-3,12-дикетохоленовой к-ты (**V**), т. пл. 157—159°, $[\alpha]^{21}D$ 0 ± 2° и, после омыления, Δ^6-3,12-дикетохоленовую к-ту, т. пл. 178,5—180°. При обработке **V** этиленгликолем и *n*-$C_7H_7SO_3H$ в кипящем диоксане образуется 3-моноэтиленкеталь **V**, т. пл. 117—119°, $[\alpha]^{22}D$ +62,5°. Аналогичным путем приготовлены: метиловый эфир 6α-бром-7α-ацетоксихолановой к-ты, т. пл. 158—159° и 165,5—166°, $[\alpha]^{17}D$ —33,6°, этиловый эфир 3α,12α-диацетокси-6α-бром-7α-оксихолановой к-ты, т. пл. 167—168°, $[\alpha]^{23}D$ +55,8°; этиловый эфир 12α-ацетокси-6α-бром-3α,7α-диоксихолановой к-ты, т. пл. 175—177°, $[\alpha]^{24}D$ +38,1°. При обработке OsO_4 получены: из **I** метиловый эфир 6β,7β-диоксихолановой к-ты, выход 67%, т. пл. 114—115,5°, $[\alpha]^{19}D$ +52°; из **II** и **III** соответственно метиловый, выход 83%, т. пл. 174,5—175,5°, $[\alpha]^{21}D$ +108°, и этиловый, выход 74%, т. пл. 188—189,5°, эфиры 3α,12α-диацетокси-6β,7β-диоксихолановой к-ты. При окислении **I** надмуравьиной к-той и последующих омылении и этерификации образуется метиловый эфир 6β,7α-диоксихолановой к-ты, выход 68%, т. пл. 106—107°, $[\alpha]^{21}D$ +8,1°.

М. Бурмистрова

68974. Частичная деградация бензольного ядра эстрона. Изолирование 2-го и 4-го атома С. Уэрбин, Холоуэй (Partial degradation of the benzene ring of estrone. Isolation of carbon atoms 2 and 4. Werbin Harold, Holoway Clayton), J. Biol. Chem., 1956, **223**, № 2, 651—660 (англ.)

Описано приложение метода «бромпикринового расщепления» к нитроэстронам на примерах 2-(**I**) и 4-нитроэстронов (**II**), 2,4-динитроэстрона (**III**) и 2,4-динитро-17-деоксоэстрона (**IV**). На основании факта образования бромпикрина в случае расщепления как **I**, так и **II**, авторы делают вывод, что бромпикрин образуется за счет атомов $C_{(2)}$ и $C_{(4)}$ бензольного ядра стероида. Для получения **I** и **II** пользуются описанным ранее (Niederl I. B., Vogel H. I., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2566) методом нитрования: 100 *мг* эстрона (**V**) растворяют в 3 *мл* кипящей CH_3COOH и, когда т-ра р-ра достигнет 45°, медленно приливают 47 *μл* конц. HNO_3. Через 12 час. при 20° отфильтровывают **II**, т. пл. 270—280° (разл.; из водн. CH_3COOH); ацетат, т. пл. 163—165,5° (из водн. CH_3OH, после хроматографии на Al_2O_3). При кипячении со спирт. р-ром C_2H_5ONa и CH_3J **II** превращается в метиловый эфир **II**, т. пл. 254,5—257,5° (разл.; из сп.). Фильтрат от **II** обрабатывают 30 *мл* воды, выпадающий осадок высушивают, растворяют в C_6H_6, хроматографируют на 20 *г* Al_2O_3 и выделяют (из бзл. с 1% CH_2Cl_2) **I**, т. пл. 183,5—184° (из 80%-ного сп.); ацетат, т. пл. 174,5—176,5°. К р-ру 200 *мг* **V** в 10 *мл* лед. CH_3COOH при 45° приливают 100 *μл* конц. HNO_3, выдерживают 12 час. при ~20°, выливают в 200 *мл* воды, экстрагируют эфиром и после упаривания эфир. р-ра выделяют **III**, т. пл. 185—187° (из 80%-ного сп.); ацетат, т. пл. 185,5—186°. Т. пл. **I**, **II** и **III** сильно отличаются от известных ранее, что авторы объясняют применением лучшей очистки. 93 *мг* 17-деоксоэстрона нитруют аналогично **V** и после хроматографирования на Al_2O_3 получают **IV**, т. пл. 103,5—104° (из 95%-ного CH_3OH). К р-ру **II** в лед. CH_3COOH приливают при 45° 1 *экв* конц. HNO_3 и через 12 час. при 20° выделяют **III**, как описано выше. 2-нитро-(**VI**), 6-нитро-(**VII**) и 2,6-динитро-3,4-ксиленол (**VIII**) приготовлены по описанной ранее методике (Holler A. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2034). Смесь 5- и 6-окситетралинов нитруют в лед. CH_3COOH при ~20° 1 *экв* конц. HNO_3, образующуюся смесь нитросоединений хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают смесью петр. эфир-бензол (7 : 3) 7-нитро-6-окситетралин (**IX**), т. пл. 88—88,5° (из сп.), а бензолом — 5,7-динитро-6-окситетралин (**X**), т. пл. 140—142° (из сп.). К смеси 0,3 ммоля **III** или **IV** (или 0,6 ммоля **I** или **II**) и 600 *мг* прокаленной CaO приливают 3 *мл* кипящей воды, нагревают при 100° для образования Ca-соли нитростероида и при —5° за 10 мин. прибавляют 250 *μл* Br_2. Приливают 5 *мл* кипящей воды и нагревают на голом пламени, причем бромпикрин отгоняется с водой (в случае **IV** перегоняют с водяным паром или в токе N_2), выделяют и взвешивают обычным образом. Остаток в колбе после отгонки бромпикрина с водяным паром охлаждают до 20°, под давлением N_2, пропущенного через склянку с $Ba(OH)_2$, впускают из капельной воронки 20 *мл* 50%-ной (по объему) H_2SO_4 и пропускают N_2. Проходящие по нисходящему холодильнику продукты поступают в 25-*мл* склянку для отсасывания, содержащую фенол при 50°, и затем в три 50-*мл* трубки для центрифугирования, содержащие по 15 *мл* р-ра $Ba(OH)_2$ — KOH, 10 : 1, и 6 *мл* *н*-$C_8H_{17}OH$. Через 45 мин. осадок $BaCO_3$ из трубок фильтруют в атмосфере N_2 на стеклянном фильтре со слоем асбеста, промывают, сушат на фильтре при 110° 12 час. и взвешивают. Кроме изложенного выше, рекомендуется следующая модификация метода, описанного ранее (Baddiley I. и др., J. Biol. Chem., 1950, **183**, 777); смесь 0,15 ммоля **III** или **IV** (или 0,3 ммоля **I** или **II**), 600 *мг* CaO и 3 *мл* воды нагревают на бане 100°, охлаждают до 0°, приливают 250 *μл* брома и прибавляют твердую смесь, образующуюся при добавлении 1,8 *мл* брома к охлажд. до 0° смеси 27 *мл* воды и 5,1 *г* CaO. Отгоняющийся при нагревании на голом пламени бромпикрин выделяют аналогично описанному выше. Приведена таблица результатов, полученных по обоим методам. Обсуждаются приведенные данные УФ- и ИК-спектров **I—IV** и **VII—X**.

М. Бурмистрова

68975. Синтез новых 11-окси-$\Delta^{1,3,5(10)}$-эстратриенов. Магерлейн, Хогг (Synthesis of the novel 11-oxygenated 1,3,5-(10)-estratrienes. Magerlein Barney J., Hogg John A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1508—1509 (англ.)

Кратко описано получение ряда 11-окси-$\Delta^{1,3,5(10)}$-эстратриенов и их превращение в 11-окси-19-норстероиды. $\Delta^{1,4,17(20)}$-*Цис*-прегнатриендиол-11β, 21-он-3 нагреванием до 575° в минер. масле превращают в $\Delta^{1,3,5(10),17(20)}$-

19-норпрегнатетраентриол-3,11β, 21 (I), выход 15%, т. пл. 200—202°, [α] D + 110° (ацетон); 3-метиловый эфир (II), т. пл. 143—144°, [α] D + 122° (хлф.). При озонировании диацетата **II** (**III**) получают ацетат $\Delta^{1,3,5(10)}$-3-метоксиэстратриенол, 11β-она-17 (**IV**), т. пл. 236—238°, [α] D + + 117° (хлф). **IV** при восстановлении $LiAlH_4$, а затем по методу Берча дает 11 β-окси-19-нортестостерон, а при восстановлении действием Li и спирта в жидком NH_3 — Δ^4-1-(α-оксиэтил)-прегнендиол-11β, 17β-он-3 (**V**), т. пл. 221—222°. 3,21-диацетат **I** (из **I** и 2 молей $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N) окислением OsO_4 и H_2O_2 превращают в 3,21-диацетат $\Delta^{1,3,5(10)}$-19-норпрегнаттриентетраол-3,11β, 17α, 21-она-20 (**VI**), т. пл. 167—168°, при омылении которого получают $\Delta^{1,3,5(10)}$-19-норпрегнантриентетраол-3,11β, 17α, 21-он-20 (**VII**), т. пл. 256—258°. Аналогично **VI** из **III** получают 11β, 21-диацетат 3-метилового эфира **VII** (**VIII**), т. пл. 127 — 133°, разл., [α] D + 104° (ацетон). 21-ацетоксигруппу **VIII** омыляют действием $NaHCO_3$; продукт омыления переводят в 20-этиленкеталь, т. пл. 220—223°, [α] D + 61° (ацетон), который при восстановлении $LiAlH_4$, затем Li и спиртом в жидком NH_3 и последующем гидролизе к-той дает 19-норгидрокортизон (**IX**), т. пл. 256—259°, [α] D + 112° (CH_3OH). При озонировании триацетата **I** и восстановлении продукта р-ции $LiAlH_4$ получают 11β-оксиэстрадиол (**X**), т. пл. 285—288°, [α] D + + 129° (диоксан). Аналогично получают 11α-оксиэстрадиол, т. пл. 250—251°, [α] D — 63° (ацетон). Приведены данные УФ-спектров для **I**, **V** и **IX**. Эстрогенная активность **X** составляет 0,6 активности эстрадиола. **VII** равен по активности гидрокортизону при тесте на гранулому. В. Коптюг

68976. **Исследования перегруппировок 17-окси-20-кетостероидов с помощью меченых атомов и наблюдения над реакцией моноацетата вещества L с изопропилатом алюминия. Тернер, Перельман, Парк.** (Tracer studies in rearrangements of 17-hydroxy-20-ketosteroids and observations on the reaction of compoud L monoacetate with aluminum isopropoxide. Turner Richard B., Perelman M., Park K. T. Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1108—1114 (англ.)

Изучалась стереохимия и механизм р-ций гомоаннелирования 3-ацетата 5α-прегнандиол-3β,17α-она-20 (**I**) и 3-ацетата (**II**) и диацетата (**III**) 5α-прегнандиол-3β, 17β-она-20 и доказано строение продуктов перегруппировки, дававшееся ранее неправильно. **I** с Al (*трет*-$C_4H_9O)_3$ в C_6H_6 дает 15% 3-ацетата 17α-метил-*D*-гомоандростандиол-3β,17aα-она-17 (**IV**) и 52% 3-ацетата 17-метил-*D*-гомоандростандиол-3β,17α-она-17a (**V**), а с BF_3 в $(CH_3CO)_2O$ — диацетат **V** (**VI**). **I** под влиянием

К-1 К-2

Al (*изо*-$C_3H_7O)_3$ (**VII**) в C_6H_6 перегруппировывается в *D*-гомосоединение с одновременным восстановлением — образуется 3-ацетат 17-метил-*D*-гомоандростантриола-3β,17α,17aα (**VIII**). **II** в этих условиях (а также при действии Al_2O_3) дает 3-ацетат 17a-метил-*D*-гомоандростандиол-3β,17aβ-она-17 (**IX**). В этом случае изомеризация проходит без восстановления из-за пространственных затруднений. Принадлежность **VIII**, а также **V** и **VI**, к $C_{(17)}$ -метильному ряду доказана превращением в диметиловый эфир 3β-ацетоксиэтиоаллогомобилиановой к-ты (**X**). При гидрировании **V**, а также при восстановлении **V** в спирте с последующим ацетилированием образуется 17aβ-эпимер **VIII** (**XI**). 17aβ-конфигурация гидроксила в **XI** придана на основании представлений о стерич. затруднениях при катализе (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1985) и правила об образовании термодинамически более устойчивых спиртов, т. е. с *э* гидроксилом, при восстановлении Na в спирте. Правильность этих стереохим. обозначений подтверждается сравнением [α]D других соединений, а также представлениями о циклич. характере промежуточных координационных комплексов **I** с **VII** и BF_3 (К-1 и К-2), фиксирующих С—О связи в одностадийном процессе перегруппировки с разрывом связи $C_{(16)} — C_{(17)}$. Для подтверждения механизма р-ции и однозначного установления направления миграции связей были синтезированы радиоактивные меченные C^{14}_{20} **I** (**XII**) и **III** (**XIII**). Из **XII** при действии Al (*трет*-$C_4H_9O)_3$ и BF_3 получен радиоактивный **VIII**, а при действии KOH в спирте — смесь меченых **IV** и **IX**. **XIII** под влиянием KOH в CH_3OH дал меченый **IV**. При окислительно-гидролитич. расщеплении радиоактивных **IV** и **IX** выделен 3-ацетат лактона 13,17-секоандростандиол-3β,13-овой-17 к-ты (**XIV**), полученный также окислением надбензойной к-той ацетата андростанол-3-она-17 (**XV**). Из меченых **V**, **VI** и **VIII** аналогично изолирован 3-ацетат лактона 16,17-секоандростандиол-3β,16-овой-17 к-ты (**XVI**). Лактоны оказались нерадиоактивны. Радиоактивность сосредоточена в отщепившейся $CH_3C^{14}OOH$. Следовательно, С—CH_3-группировка, присутствующая в **I** и **III**, сохраняется и в продуктах изомеризации и перегруппировка осуществляется простой миграцией $C_{(13)} — C_{(17)}$ связи в положение $C_{(13)} — C_{(20—17a)}$ (в случае образования **IV** и **IX**) или перемещения связи $C_{(16)} — C_{(17)}$ в положение $C_{(16)} — C_{(20—17)}$ (в случае образования **VIII**). Из 1,3 *г* **I** с 2 *г* **VII** в 80 *мл* C_6H_6 образуется **VIII**, выход 935 *мг*, т. пл. 183,5—184°, [α]D —7,5° (в диоксане), 3,17a-диацетат (**XVII**), т. пл. 191—191,5° (из CH_2Cl_2 с петр. эф.), из ацетона с петр. эфиром выделяется кристаллосольват **XVII** с 1 молекулой ацетона, т. пл. 194—194,5°. Гидролиз **VIII** и **XVII** 1%-ным KOH в CH_3OH дает триол (**XVIII**), т. пл. 240—240,5° (из CH_3OH), [α]D +10,5° (в CH_3OH), который при ацетилировании дает **XVII**. При окислении 466 *мг* **VIII** 252 *мг* CrO_3 в 6 *мл* CH_3COOH с 3 каплями воды (20°, 30 мин.) получено 429 *мг* ацетата 17,17a-секо-17-метил-*D*-гомоандростанол-3β-он-17-овой-17a к-ты (**XIX**), т. пл. 147—148° (из ацетона с петр. эф.), [α]D —10,9° (в диоксане). При действии 0,5 *г* J_2 в р-ре KJ на р-р 100 *мг* **XIX** в 0,6 *г* KOH в 5 *мл* воды (15 мин. 20°) образуется CHJ_3 (наличие CH_3CO-группы) и 85 *мг* к-ты, которая после обработки CH_2N_2, а затем $(CH_3CO)_2O$ и C_5H_5N дала **X**, т. пл. 159,5—160°. При гидрировании 60 *мг* **V** в 30 *мл* спирта с 50 *мг* PtO_2 получен 41 *мг* **XI**, т. пл. 244—246°, [α]D +2,7° (в хлф.). **XI** получен также из 0,1 *г* **V** при действии 6 *г* Na (2 часа) в 35 *мл* спирта с последующим ацетилированием продукта р-ции. При р-ции 150 *мг* **II** с 265 *мг* **VII** в 15 *мл* C_6H_6 (8 час., 85°) с последующим ацетилированием получено 99 *мг* **IX**, т. пл. 157,5—158,5° (из ацетона с петр. эф.). 0,5 *г* **XV** с 1,5 *г* $KC^{14}N$ в 12 *мл* обработаны (при 0°) 1,6 *мл* CH_3COOH. Полученная смесь эпимеров 3-ацетата 17-циан-$C^{14}_{(20)}$-андростандиола-3β,17 дегидратирована 0,7 *мл* $POCl_3$ в 4 *мл* C_5H_5N (155°) в ацетат 17-циан-$C^{14}_{(20)}$-Δ^{16}-андростенола-3β, выход 84%, т. пл. 159—160° (из эф.). Последний р-цией с CH_3MgBr превращен в $C^{14}_{(20)}$-Δ^{16}-5α-прегненол-3β-он-20, выход 81%, т. пл. 201—203°, гидрирование которого ($Pd/CaCO_3$, в сп.) дало $C^{14}_{(20)}$-5α-прегнанол-3β-он-20, выход 85%, т. пл. 189—192°. Р-цией енолацетата последнего с $C_6H_5CO_3H$ получена окись (**XX**), гидролиз которой 0,5 н. NaOH в 50%-ном спирте (1 час., 20°) с последующим ацетилированием дал **XII** (т. пл. 189,5—191°, радиоактивность 4528 имп/мин/ммоль). При нагревании **XX** (235°, H_2, 10 мин.) и хроматографированием на Al_2O_3 полу-

чен XIII (т. пл. 224—227°, радиоактивность 4620 имп/мин/ммоль). Р-р 0,3 г XII в 30 мл CH_3COOH с 0,6 мл $(CH_3CO)_2O$ обработаны 0,6 мл эфирата BF_3 (15 час., 20°). Получен 321 мг $C^{14}{}_{(17)}$-VI (XXI) (т. пл. 240—241°). XXI гидролизован 400 мг KOH в 40 мл спирта с 14 мл воды (20°, N_2, 7 час.). Продукт гидролиза извлечен эфир-CH_2Cl_2 и ацетилирован (3 часа, 20°, $(CH_3CO)_2O$, C_5H_5N). Получено 284 мг $C^{14}{}_{(17)}$-V (XXII) (т. пл. 105—107°, радиоактивность 4528 имп/мин/ммоль). Окисление XXII 110 мг CrO_3 в 6 мл 90% CH_3COOH (2 часа) и этерификация CH_2N_2 дали C^{14}-XIX (XXIII) (радиоактивность 4366 имп/мин/ммоль). Кипячение 689 мг XII с 1,1 г Al (*трет*-$C_4H_9O)_3$ и 55 мл C_6H_6 (36 час.), подкисление HCl-к-той дало масло, которое после обработки 4 мл $(CH_3CO)_2O$ и 6 мл C_5H_5N (20°, 72 часа) дало 325 мг XXI, т. пл. 237—239° (из ацетона с петр. эф.), радиоактивность 4528 имп/мин/ммоль. Из XXI получен XXII, а из него XIX (радиоактивность 4265 имп/мин/ммоль). Несколько больший выход XXI получается при 3-часовом кипячении и хроматографировании. 0,4 г XII с 4 г KOH в 40 мл спирта (4 часа, N_2, ~80°) дает после хроматографирования 264 мг $C^{14}{}_{(17a)}$-IX (XXIV) (т. пл. 152—154°), идентичный в-ву, полученному изомеризацией II на Al_2O_3, и 74 мг $C^{14}{}_{(17a)}$-IV (XXV), т. пл. 229—233°. XXIV окислен CrO_3 с последующим действием CH_2N_2 — получен метиловый эфир ацетата 16,17-секо-17а-метил-*D*-гомоандростанол-3β-он-17а-овой-17 к-ты (XXVI), т. пл. 102—104°, радиоактивность 4281 имп/мин/ммоль. 264 мг XXIV при гидрировании (Pt, сп.) дает гликоль, р-р которого в 15 мл CH_3OH при действии 450 мг HJO_4 в 5 мл воды (15 час., 20°), а затем CrO_3 дает 128 мг к-ты, превращенной в XXVI (радиоактивность 4443 имп/мин/ммоль). Кипячение (1 час, N_2) 152 мг XIII с 0,75 г KOH в 18 мл CH_3OH и ацетилирование дало 140 мг XXV (т. пл. 235—237°, радиоактивность 4620 имп/мин/ммоль), превращенный в XXVI (радиоактивность 4787 имп/мин/ммоль). 89 мг XXVI окислены 1,2 моля $C_6H_5CO_3H$ (8 дней, 20°). Получено 54 мг метилового эфира диацетата 13,17-секоандростандиол-3β,13-овой-17 к-ты (XXVII), т. пл. 168,5—170°. После 2 часового кипячения XXVII с 290 мг KOH, 4 мл CH_3OH и 1 мл воды и подкисления 1 н. H_2SO_4 образовавшаяся $CH_3C^{14}OOH$ отогнана в р-р NaOH и идентифицирована в виде *n*-фенилфенацилацетата-C^{14} (XXVIII), т. пл. 107—110°, радиоактивность 4120 и 4330 имп/мин/ммоль (в двух опытах). Из остатка от отгонки $CH_3C^{14}OOH$ выделено 40 мг XIV, т. пл. 160—161,5°, $[\alpha]D$ —40° (в хлф.). Из XXIII аналогично получен меченный по одной ацетильной группе метиловый эфир диацетата 16,17-секоандростандиол-3β,16-овой-17 к-ты, т. пл. 107—108°. Гидролиз его также дал $CH_3C^{14}OOH$, выделенную в виде XXVIII, радиоактивность 4120 и 4178 имп/мин/ммоль (в двух опытах), и XVI, т. пл. 168,5—170°, $[\alpha]D$ +12,9° (в хлф.). На основании наличия полосы поглощения 1765 $см^{-1}$ (пятичленный лактон) в ИК-спектре XVI предполагается примесь 3-ацетата лактона 13,17-секоандростандиол-3β,14ξ-овой-17 к-ты, появляющегося в чистом XVI под влиянием сильных к-т. Радиоактивность в-в определялась в формамиде по ранее известному методу (РЖХим, 1955, 20737). Г. Кадатский

68977. Прямое превращение стероидных Δ^5-3β-спиртов в Δ^5- и Δ^4-3-кетоны. Дьерасси, Энгл, Бауэрс (The direct conversion of steroidal Δ^5-3β-alcohols to Δ^5- and Δ^4-3-ketones. Djerassi Carl, Engle R. R., Bowers A.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1547—1549 (англ.)

Для получения стероидных Δ^4-3-кетонов из соответствующих Δ^5-3β-спиртов использован метод окисления CrO_3/H_2SO_4 в ацетоне, описанный впервые для ацетиленовых спиртов (Bowden и др., J. Chem. Soc., 1946, 39). Образующиеся при этом Δ^5-3-кетоны могут быть легко изомеризованы в Δ^4-3-кетоны. Метод описан на примерах получения прогестерона (I), ацетата дезоксикортикостерона (II) и бензоата тестостерона (III). К р-ру 3 г Δ^5-прегненол-3β-она-20 (IV) в 400 мл ацетона в токе N_2 при 10—15° приливают 2,75 мл р-ра CrO_3/H_2SO_4 («р-р А»: 26,72 г CrO_3 в 23 мл конц. H_2SO_4 разбавляют водой до 100 мл), через 2—5 мин. разбавляют 2 л воды и отфильтровывают Δ^5-прегнендион-3,20 (V), выход 2,67 г, т. пл. 139—148° (из этилацетата), $[\alpha]^{23}D$ +60°. К р-ру неочищ. V (из 3 г IV) в CH_3OH прибавляют 3 капли 10%-ного KOH, кипятят 5 мин., нейтрализуют CH_3COOH и хроматографируют, получают I, выход 2,31 г, т. пл. 121—123° (из CH_3OH), и IV, выход 280 мг. Аналогичным окислением 3 г 21-ацетоксипрегненолона получают ацетат Δ^5-прегненол-21-диона-3,20 (VI), выход 2,69 г, т. пл. 115—126°, который при перекристаллизации из ацетона образует сольват, выход 2,39 г, т. пл. 123—137°, $\alpha^{26}D$ +66°; биологич. путем доказано отсутствие в нем примеси II. Из неочищ. VI щел. изомеризацией с последующим ацетилированием получают II, выход 75%, т. пл. 156—157,5°. При окислении дегидроэпиандростерона получают Δ^5-андростендион-3,17, выход 76%, т. пл. 119—125°, $[\alpha]^{26}D$ +42°. Окисление 17-монобензоата Δ^5-андростендиола-3β,17β (VII) дает бензоат Δ^5-андростенол-17β-она-3 (VIII), выход 80%, т. пл. 142—148°, $[\alpha]^{27}D$ +41° (хлф.), $[\alpha]^{27}D$ +27° (бзл.). К р-ру неочищ. VIII (из 400 мг VII) в горячем CH_3OH приливают 2 мл 10%-ной H_2SO_4, нагревают и упаривают в течение 15 мин., экстрагируют эфиром, хроматографируют на Al_2O_3 (промытой к-той) и получают III, выход 320 мг, т. пл. 193—194,5° (из эф.). М. Бурмистрова

68978. Стероиды. LXXXII. Синтез 4-галоидных аналогов гормонов. Ринголд, Батрес, Мансера, Розенкранц (Steroids. LXXXII. Synthesis of 4-halo hormone analogs. Ringold H. J., Batres E., Mancera O., Rosenkranz G.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1432—1435 (англ.)

Осуществлен синтез потенциальных биологически активных агентов: 4-хлортестостерона (I), 4-бромтестостерона (Ia), 4-хлор-17α-метилтестостерона (II), 4-бром-17α-метилтестостерона (IIa), 4-хлорпрогестерона (III), 4-бромпрогестерона-(IIIa), ацетата 4-хлордезоксикортикостерона (IV), ацетата 4-бромдезоксикортикостерона (IVa), 4-хлоргидрокортизона (V) и 4-хлоркортизона (VI). Синтез производился путем окисления исходного стероида и раскрытия 4,5-окиси с помощью HCl или HBr (к-т). Конфигурация окисей установлена на основании сравнения ΔM_D. 10 г тестостерона (VII) окислялись H_2O_2 и NaOH в водн. CH_3OH (0°, 48 час.) в 8,5 г смеси 4ξ,5ξ-оксидоандростанол-17β-она-3 (VIII), т. пл. 138—150° (из ацетона-C_6H_{14}), из которой выделена 4β,5β-окись, т. пл. 157—158° (из эф.), $[\alpha]D$ +136°. Обработка 1 г VIII HCl (к-той) в ацетоне (30 мин., 20°) привела к 0,9 г I, т. пл. 184—186°, $[\alpha]D$ +148°. Аналогично, 1 г VIII с HBr (к-той) дал 0,52 г Ia, т. пл. 150°, $[\alpha]D$ +113°. Подобным образом из 10 г 17α-метилтестостерона получено 7,4 г смеси 4ξ,5ξ-оксидо-17α-метиландростанол-17β-она-3 (IX), т. пл. 122—130° (из ацетона-C_6H_{14}), откуда выделены 4α,5α-окись, т. пл. 190—194° (из ацетона), $[\alpha]D$ —88°, и 4β,5β-окись, т. пл. 134—136°, $[\alpha]D$ +113°. Р-ция 1 г IX с HCl (к-той) привела к 0,8 г II, т. пл. 140—142° (из водн. ацетона), $[\alpha]D$ +90°, а с HBr (к-той) к 0,5 г IIa, т. пл. 142—147° (из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]D$ +87°. Из 10 г прогестерона тем же методом получено 8,8 г смеси 4ξ,5ξ-оксидопрегнандионов-3,20, т. пл. 122—124° (из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]D$ +157°, которая (1 г) с HCl (к-той) дала 0,62 г III, т. пл. 214—217° (из ацетона), $[\alpha]D$ +198°, а с HBr (к-той) дала 0,49 г IIIa, т. пл. 180—182° (из эф.), $[\alpha]D$ +192°. Обработка 5 г дезоксикортикостерона дигидропираном и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6 (20°, 20 час.), а за-

тем H_2O_2 и NaOH (30 мин.), омыление HCl (к-той) в ацетоне и ацетилирование $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (25°, 15 час.) привели к 0,91 *г* **IV**, т. пл. 178—179°, [α]*D* +177°. Замена HCl на HBr позволила получить **IVa**, т. пл. 180—181°, [α]*D* +183°. Из гидрокортизона при последовательной обработке дигидропираном, H_2O_2 и HCl (к-той) и хроматографирования получен **V**, т. пл. 225—227°. 20-этиленкеталь кортизона дал при окислении смесь (**X**) 4ξ,5ξ-окисей, из которой выделена 4α,5α-окись, т. пл. 235—237° (из ацетона), [α]*D* —13°. Обработка **X** HCl (к-той) привела после хроматографирования к **VI**, т. пл. 210—212°. Для **I**—**VI** приведены УФ-спектры. Все [α]*D* определены в $CHCl_3$ при 20°. Сообщение LXXXI см. РЖХим, 1957, 30784.

А. Камерницкий

68979. Стероиды мочи и родственные соединения. Часть I. Производные андростерона, замещенные в положении 11. Клайн, Ридли (Urinary steroids and related compounds. Part I. 11-substituted derivatives of androsterone. Klyne W., Ridley Sheila), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4825—4828 (англ.)

11-кетоандростерон (**I**) и 11β-оксиандростерон (**II**) были синтезированы из 5α-прегнантриол-3β,17α,21-диона-11,20 (**III**). С этой целью **III** окислялся в 5α-андростанол-3β-дион-11,17 (**IV**), который изомеризовался в **I** и Δ^2-5α-андростендион-11,17 (**V**). С другой стороны, **III** при восстановлении дал 5α-прегнанпентол-3β,11β,17α,20,21 (**VI**), который был окислен в 5α-андростандиол-3β,11β-он-17 (**VII**). Последний превращался в **II** и Δ^2-5α-андростенол-11β-он-17 (**VIII**). 5 *г* ацетата **III** (**IIIa**) омылялись HCl (к-той) в CH_3OH и $CHCl_3$ (20°, 48 час., 4°, 24 часа), давая 3,21 *г* **III**, т. пл. 237—244° (разл.; из ацетона), [α]*D* +70° (*c* 1,1; в сп.). Окисление 1,95 *г* **III** с помощью $NaBiO_3$ в води. CH_3COOH (1,5 часа) привело к 1,3 *г* **IV**, т. пл. 167—168° (из ацетона-эф.-C_5H_{12}), [α]*D* +124° (*c* 1,47). Обработкой 1,23 *г* **IV** *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в пиридине (20°) получено 2,16 *г* 3-тозилата **IV** (**IVa**), т. пл. 157,5—159° (из эф.), [α]*D* +64° (*c* 1,42). Кипячение 1,71 *г* **IVa** с CH_3COONa в CH_3COOH (2 часа, 20°, 12 час.) и последующее омыление с метанольным KOH привело (после хроматографии) к 421 *мг* **V**, т. пл. 190—196° (из ацетона), [α]*D* +202° (*c* 2,88), и 275 *мг* **I**, т. пл. 150—151° (из эф.-C_5H_{12}), [α]*D* +124° (*c* 0,95). Восстановлением 1 *г* **III** с помощью $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (кипячение 2 часа) получен **VI**, т. пл. 211—218° (из CH_3OH), [α]*D* +16° (*c* 0,85; в сп.), а 5 *г* **IIIa** при аналогичном восстановлении и окислении $NaBiO_3$ (1,5 часа) дали 1,65 *г* **VII**, т. пл. 234—238° (из ацетона), [α]*D* +81° (*c* 0,82). Обработка 1,76 *г* **VII** *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в пиридине (20°, 12 час.) привела к 1,87 *г* 3-тозилата **VII**, т. пл. 150,5—153°, [α]*D* +41° (*c* 1,64), который (1,72 *г*) при кипячении с CH_3COONa в CH_3COOH (2 часа, 20°, 24 часа), омылении метанольным KOH и хроматографировании дал 580 *мг* **VIII**, т. пл. 132,5—134° (из ацетона-C_5H_{12}), [α]*D* +118° (*c* 0,81), и 430 *мг* **II**, т. пл. 197—200° (из ацетона-эф.-петр. эф.), [α]*D* +81° (*c* 0,9) и [α]*D* +99° (*c* 0,8; в сп.). Все [α]*D*, кроме отмеченных, определены в $CHCl_3$ при 15—20°. В статье приводятся ИК-спектры **I**, **II**, **IV**, **V**, **VI**, **VII** и **VIII**.

А. Камерницкий

68980. Этиоаналоги прекальциферола. Веллюз, Амьяр, Гоффине (Analogues étio du précalciférol. Velluz Léon, Amiard Gaston, Goffinet Bernard), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 13, 1794—1796 (франц.)

Показано, что при освещении УФ-лучами $\Delta^{5,7}$-андростадиенол-3β-(этиоэргостерин) (**I**) превращается в этиопрекальциферол (**II**), который при нагревании изомеризуется в этиокальциферол (**III**). Приготовление **I** проводили по описанной ранее методике (Vries, Backer, Rec., 1952, **71**, 719), обработкой ацетата Δ^5-андростенола-3β-N-бромсукцинимидом с последующими дегидробромированием и омылением. После облучения смесь обрабатывали цитраконовым ангидридом для отделения аналогов тахистерина, нагревали для изомеризации **II** в **III** и переводили **III** в 4-метил-3,5-динитробензоат **III** (**IV**), т. пл. 125°, [α]*D* +78° (*c* 2; бзл.). При нагревании в C_6H_6 в темноте **IV** дает 4-метил-3,5-динитробензоат **II**, масло, [α]^{20}*D* +30° (*c* 2,4; бзл.). $\Delta^{5,7}$-Андростадиендиол-3β, 17β обрабатывают как описано выше и получают бисдинитробензоат 17β-оксиэтиокальциферола, т. пл. 155—160°, [α]*D* —26° (*c* 1; бзл.), и бисдинитробензоат 17-оксиэтиопрекальциферола, т. пл. 171—172°, [α]*D* +72° (*c* 0,5; бзл.), при омылении которых получены соответственно 17β-оксиэтиокальциферол (**V**), т. пл. 110°, [α]*D* +41° (*c* 1; CH_3OH), и 17β-оксиэтиопрекальциферол (**VI**), т. пл. 110° (разл.), [α]*D* +8° (*c* 0,5; CH_3OH). Приведены данные УФ- и ИК-спектров **II**, **III**, **V** и **VI**.

М. Бурмистрова

68981. Видоизмененный синтез прогестерона из прегнандиол-3α,6α-она-20. (Дополнение к желчным кислотам и стероидам. II). Такэда, Кубота （Pregnane-3α, 6α-diol-20-one より Progesterone の合成法改良（胆汁酸およびステロイド．第2報．補遺），武田健一,久保田德夫），生化學, Сэйкагаку, J. Japan. Biochem. Soc., 1956, **28**, № 8, 497—499 (японск.)

Описано получение прогестерона (**I**) из прегнандиол-3α,6α-она-20 (**II**) путем окисления **II** N-бромсукцинимидом в прегнанол-6α-дион-3,20 (**III**) и последующим тозилированием в 6-тозилат **III**, при пропускании которого через колонку с Al_2O_3 образуется **I**. **II** получали из α-гиодезоксихолевой к-ты по известному методу (Hoehn W. M. и сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 1857) через диацетат 24,24-дифенил-$\Delta^{20(22)23}$-холадиендиол-3α,6α, т. пл. 121—125°, [α]^{23}*D* +36,4° (*c* 1,15), и 24,24-дифенил-$\Delta^{20(22)23}$-холадиендиол-3α,6α, т. пл. 203—207°, [α]^{23}*D* +40,3° (*c* 0,95). К р-ру 0,5 *г* **II** в 14 *мл* ацетона и 6 *мл* воды прибавляют 0,18 *г* пиридина и 0,4 *г* N-бромсукцинимида, оставляют на 12 час. при 20°, нагревают 3 часа и после обработки и хроматографирования на Al_2O_3 получают из фракции бензол-эфир (1 : 5) **III**, выход 76,5%, т. пл. 141—144°, [α]^{24}*D* +67,2°; из бензольной фракции выделен аллопрегнантрион-3,6,20, т. пл. 213—221°, и из фракции эфир-CH_3OH (4 : 1) 4% **II**, т. пл. 181—186°. Смесь 0,3 *г* **III**, 3 *мл* пиридина и 0,6 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ оставляют на 12 час. при 20° и после обработки получают 0,45 *г* 6α-тозилата **III**, р-р которого в 20 *мл* смеси бензол-эфир (1 : 1) пропускают через колонку с 10 *г* Al_2O_3. После вымывания C_6H_6 выделяют **I**, выход 70,5%, т. пл. 127—129°. Все [α]*D* измерены в диоксане. Приведены данные УФ- и ИК-спектров полученных в-в. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 31728.

С. Ананченко

68982. Некоторые итоги исследования сапонинов флоры Казахстана. Сокольская А. М., Аптеч. дело, 1956, **5**, № 6, 22—24

Исследовалось присутствие сапонинов (СП) в растениях Казахстана. Из корней *Patrinia intermedia* извлечением 80%-ным спиртом и осаждением эфиром выделен (13% от веса корней) СП состава $C_{53}H_{88}O_{15}$, т. пл. 180°, [α]^{16}*D* —0,42° (1%-ный сп.), названный патрининином. При гидролизе 5%-ной H_2SO_4 получен сапогенин $C_{21}H_{32}O_2$, выход 64,13%, при этом среди редуцирующих в-в обнаружены фруктоза (17,43%) и пентозы (14,68%). Аналогично из корней *Rheum maximoviczii* A. Los. выделен (0,8%) глюкозид $C_{21}H_{30}O_{10}$ (**I**), т. пл. 199° (разл.), [α]^{10}*D* — 72° (1%-ный сп.), не являющийся СП. **I** при гидролизе 7%-ной H_2SO_4 дает глюкозу, галловую к-ту и в-во состава $C_8H_{21}O_6$. Выделены также два СП из *Medicago sativa* L. (0,6% и 0,2%) и один — из *Gypsophila paniculata* (13,2%).

В. Коптюг

68983. Положение третичной гидроксильной группы в агапантагенине. Матью, Стивен (The position of the tertiary hydroxyl group in agapanthagenin. Mathèw G. E. A., Stephen T., Mrs), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 262—264 (англ.)

α-Конфигурация 5-оксигруппы агапантагенина (I) доказана окислением I в 2,5-лактон 2,3-*секо*-22α-спиростанол-5α-диовой-2,3 к-ты (II). Ацетилирование 2,3-диацетата I (Iа) позволяет получить триацетат (I) (Iб), омыленный в 5 ацетат I (Iв). Отщеплением 5-оксигруппы получены соответствующие непредельные соединения, окисленные в окиси. Восстановление последних регенерировало I. 3 *г* I при окислении CrO_3 в CH_3COOH (20°, 45 мин.) дали II, т. пл. 250° (из CH_3OH), [α]*D* —0,16° (*c* 4,05). Кипячение 1,8 *г* Iа с CH_3COCl и $C_6H_5N(CH_3)_2$ в $CHCl_3$ (20 час.) и хроматографирование привели к Iб, т. пл. 202° (из CH_3OH), [α]*D* —0,26° (*c* 4,1). Омылением 1 *г* Iб с помощью метанольного KOH (20°, 30 мин.) получен Iв, т. пл. 230° (из CH_3OH), [α]*D* —0,16° (*c* 4,4). Обработка 4 *г* Iа $SOCl_2$ в пиридине (0°45 мин.) превратила Iа в выделенный хроматографически 2,3-диацетат Δ^4-22α-спиростендиола-2α,3β (III), т. пл. 212—214° (из CH_3OH), [α]*D* —0,42° (*c* 3,2). Аналогичная обработка Iа при 10° привела к 2,3-диацетату Δ^5-22α-спиростендиола-2α,3β (IV), выход 60%, т. пл. 178° (из CH_3OH), и III, выход 40%, т. пл. 212°. 3 *г* I обрабатывали метанольным KOH (48 час., 20°), получен Δ^5-22α-спиростендиол-2α,3β, т. пл. 248°, идентичный с полученным путем омыления III. Обработка 1,4 *г* III мононадфталевой к-той в эфире (35°,7 час.) и хроматографирование привели к 2,3-диацетату 4α, 5α-эпоксиспиростандиола-2α,3β, т. пл. 222—224° (из CH_3OH), [α]*D* —0,22° (*c* 1,8), который (0,10 *г*) восстанавливался $LiAlH_4$ в эфире в I, т. пл. 284°, и продукт с т. пл. 230°. Аналогично из 1,6 *г* IV получен 2,3-диацетат 5α,6α-эпоксиспиростандиола-2α,3β, т. пл. 204—205° (из CH_3OH, [α]*D* —0,47° (с 3,65), который (0,12 *г*) при восстановлении $LiAlH_4$ в эфире дал I. Все [α]*D* определены в спирте при 22°.

А. Камерницкий

68984. Изучение гликозидов дигиталиса. О новом глюкозиде — гиторозиде. Сато, Вада, Окумара (ジギタリス配糖體に關する研究.新配糖體Gitorosidについて .佐藤大助，和田敬之，奥村保），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan., 1956, 76, № 11, 1334 (японск.)

Показано, что выделенное ранее из водорастворимой фракции экстракта дигиталиса пурпурного в-во (I) с т. пл. 210—216° плавится при 212—216° (из этилацетата), $[\alpha]^{26}D$ +24,9° (*c* 0,4985 в сп.), и является монодигитоксидом гитоксигенина $C_{29}H_{44}O_8 \cdot 1{,}5\ H_2O$. I не содержит OCH_3-групп, при гидролизе (1 час. кипячение с 3%-ным р-ром HCl в 50%-ном сп.) дает гитоксигенин (II) и дигитоксозу (III). Приведены $\lambda_{макс}$ I, II, III и R_f II и III.

Н. Швецов

68985. Гликозиды и агликоны. Сообщение 166. Гликозиды семян *Strophanthus Ledienii* Stein. Лихти, Тамм, Рейхштейн (Die Glykoside der Samen von *Strophantus Ledienii* Stein. Glykoside und Aglykone, 166. Mitteilung. Lichti H., Tamm Ch., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 7, 1914—1932 (нем.)

Из семян *Strophanthus Ledienii* Stein известным ранее методом Reichstein T. и др., Helv. chim. acta, 1951, 34, 1821) извлечены гликозиды: перилоцимарин (I), цимарин (II), цимарол (III) и эмицимарин (IV). Кроме того, выделены в небольшом кол-ве гликозид A (V), гликозид C (VI) и гликозид F (VII), названный также лединозидом. Хроматографированием на бумаге показано присутствие восьми других соединений: гликозида D (VIII) и в-в α (IX), E (X), G (XI), W (XII), X (XIII), Y (XIV) и Z (XV). Эти же продукты получены экстракцией семян *Strophanthus Eminii* u *Strophanthus mirabilis*. Строение V не выяснено. Как показано гидролизом в мягких условиях и хроматографированием продуктов на бумаге VI, вероятно, является β-*D*-дигитоксозидом периплогенина (XVI генин), а VII — β-*D*-фукозидом XVI. Гликозиды V и VI отличаются от I или IV только отсутствием CH_3-группы у кислородного атома при C_3 сахарной части. VIII, по-видимому, является β-*D*-дигиталозидом строфантидина. Смертельная доза VII при испытании на кошках — 0,1410 ± 0,0092 *мг/кг* живого веса (внутривенно). Приведены значения R_f для выделенных в-в и данные об изменении их окраски под влиянием 84%-ной H_2SO_4. Из 150 *г* семян экстрагируют эфиром 1,02 *г* фракции А, хлороформом 2.02 *г* фракции Б и смесью $CHCl_3$-спирт (2 : 1) 1,81 *г* фракции В. Хроматографированием на Al_2O_3 выделяют: из фракции А вымывают смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 1) I, выход 0,107%, двойная т. пл. 126—139,5° и 198—207° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}D$ +32,6±1,5° (*c* 1,964); из фракций А и Б вымывают $CHCl_3$ или C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 4) II, выход 0,085%, т. пл. 125—131° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}D$ +40,0°±1,5° (*c* 1,989); из фракции А вымывают $CHCl_3$ V, выход 0,013%, т. пл. 206—209° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{23}D$ +31,9+2° (*c* 1,075; CH_3OH); из фракций А и Б вымывают смесью $CHCl_3$-CH_3OH (98 : 2) IV, выход 0,334%, т. пл. 159—162° (из CH_3OH-эф.), и двойная т. пл. 155—160° и 206—210° (из воды), $[\alpha]^{22}D$ +13,8±2° (*c* 1,24; CH_3OH); диацетат IV, т. пл. 278—279° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ +27,5±1° (*c* 2,074, хлф.); из фракции А вымывают смесью $CHCl_3$-CH_3OH (96 : 4) VI, выход 0,021%, двойная т. пл. 148—150° и 205—210° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{26}D$ +27,2±3° (*c* 0,678); из фракций А и Б (вымывают смесью $CHCl_3$-CH_3OH (92 : 8), затем хроматографируют на бумаге) VIII, выход 0,077%, $[\alpha]^{23}D$ +9,6±5° (*c* 0,396); из фракции Б (вымывают смесью C_6H_6-$CHCl_3$, затем хроматографируют на бумаге и на кизельгуре) III, выход 0,084%, т. пл. 200—225° (из CH_3OH-эф. или ацетона-эф.), $[\alpha]^{26}D$ +36,8±2° (*c* 1,438), +30,3±2° (*c* 1,364, CH_3OH); из фракции Б вымывают смесью $CHCl_3$-CH_3OH (7 : 3) VII, выход 0,053%, т. пл. 169—175° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{23}D$ +5,2±1,5° (*c* 1,131; CH_3OH); из фракции Б вымывают смесью $CHCl_3$-CH_3OH (96 : 4), затем хроматографируют на бумаге X, выход 0,037%; из фракции Б вымывают смесью $CHCl_3$-CH_3OH (7 : 3) XI, выход 0,003%, идентичный в-ву А, выделенному ранее из *Strophanthus mirabilis* (РЖХим, 1955, 37407). Из объединенных остатков от фракций А и Б хроматографированием на бумаге получено IX, выход 0,0005%. Из фракции В аналогично выделяют в-ва XII — XV. Приведена кривая УФ-спектра VII. Все т-ры пл. исправлены. [α]*D* определены в $CHCl_3$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 60687.

Г. Сегаль

68986. Гликозиды и агликоны. Сообщение 167. Гликозиды семян *Strophanthus Vanderijstii* Staner. Лихти, Тамм, Рехштейн (Die Glykoside der Samen von *Strophanthus Vanderijstii* Staner. Glykoside und Aglykone, 167. Mitteilung. Lichti H., Tamm Ch., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 7, 1933—1973 (нем.)

Из семян *Strophanthus Venderijstii* Staner (после ферментации) эфиром и $CHCl_3$ извлечена смесь (А), в кото-

рой хроматографированием на бумаге установлено наличие 19 гликозидов. Хроматографированием А (из 250 *г* семян) на Al_2O_3 выделены (т-ры плавления исправлены): сарментоцимарин (гликозид D) (**I**), выход 0,288%, т. пл. 127—133° (из CH_3OH-эф.), 149—155° (иглы, из CH_3OH-эф.), другая модификация имеет т. пл. 198—200° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{24}D - 18{,}9 \pm 2°$ (*c* 1,08; CH_3OH); квангозид (гликозид Е) (**II**), выход 0,052%, т. пл. 212—217° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{20}D - 9{,}4 \pm 1{,}5°$ (*c*, 63); вандерозид (гликозид С) (**III**), выход 0,24%, т. пл. 217—222° (из CH_3OH-эф.), 171—175° (из воды), $[\alpha]^{27}D + 7{,}8 \pm 2°$ (*c* 1,32); эмицимарин (**IV**), выход 0,492%, т. пл. 160—162° (из CH_3OH-эф.), и двойная т. пл. 152—155° и 200—203° (из воды), $[\alpha]^{25}D + 10{,}3 \pm 1°$ (*c* 1,9); десарозид (гликозид F II) (**V**), выход 0,088%, т. пл. 250—252° (из ацетона-эф. или CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}D - 10{,}7 \pm 1°$ (*c* 1,79), $+5{,}4 \pm 2°$ (*c* 1,25; CH_3OH); сарновид (гликозид G) (**VI**), выход 0,632%, двойная т. пл. 149—154° и 220—222° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}D + 5{,}1 \pm 1°$ (*c* 1,88), $[\alpha]^{25}D + 8{,}6 \pm 2°$ (*c* 1,24; CH_3OH). Кроме того выделены: дигистрозид (гликозид α) (**VII**), выход 0,004%, двойная т. пл. 173—175° и 211—212° (из ацетона-эф.); одорозид Н (гликозид D II), выход 0,02%, дибензоат, т. пл. 307—308° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{22}D + 56{,}8 \pm 3°$ (*c* 0,72). Хроматографированием А на бумаге установлено присутствие гликозидов: α-**I** (**VIII**), выход 0,0004%; α-**II** (одорозид А) (**IX**), выход 0,0012%; β-(одорозид В) (**X**), выход 0,002%, А (периплогенин-D-сарментозид) (**XI**), выход 0,024%; В (11-дегидросарментоцимарин) (**XII**), выход 0,016%; С II (вероятно, П-дегидросарментогенин-D-дигинозид), выход 0,004%; D-**I** (D-сарметозид неизвестного генина), выход 0,002%, D-**III** (вероятно, узаригенин-D-дигиталозид), выход 0,006%, Е I (вероятно, 16-ангидростроспезид), выход 0,0008%; Е II (D-дигинозид неизвестного генина), выход 0,008%, и следы гликозида Н (D-дигиталозид неизвестного генина). Такая комбинация гликозидов не встречалась ранее в растениях вида *Strophanthus*. Летальная доза **III** О, 2292 $\pm$ $\pm$ 0,0156 *мг/кг* живого веса кошки, т. е. **III** несколько менее токсичен, чем периплоцимарин. Гидролиз **VII** приводит к D-сарментозе (**XIII**) и дигитоксигенину (**XIV**), т. пл. 232—238° (из CH_3OH-эф.), аналогично из смеси **VII**—**XI** с последующим хроматографированием на бумаге выделяют **XIII**, D-дигинозу, **XIV**, узаригенин и следы периплогенина (**XV**). Гидролизом **XI** получают **XIII**, т. пл. 67—72° (из ацетона-петр. эф.), и **XV**, с многократной т. пл. 140, 160, 190, 202—203° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}D + 27{,}7 \pm 2°$ (*c* 0,91; CH_3OH). Ацетат **XV** имеет т. пл. 224—227° (из CH_3OH-эф.) $[\alpha]^{23}D + 46{,}5 \pm 2{,}5°$ (*c* 0,87), $+29{,}2 \pm 2°$ (*c* 1,36; CH_3OH). Гидролиз **XII** приводит к **XIII**, $[\alpha]^{23}D + 23 \pm 2°$ (*c* 0,086; вода, через 48 час), **XV** и десарогенину (**XVI**), (разделены в виде бензоатов хроматографированием на Al_2O_3). Бензоат **XV**, т. пл. 242—247° (из CH_3OH-эф.) $[\alpha]^{24}D + 53{,}1 \pm 3°$ (*c* 0,751). Бензоат **XVI**, т. пл. 247—249° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D + 32 \pm 11°$ (*c* 0,188). Полученный для сравнения 3-бензоат 11-ацетата сарментогенина (**XVII**, генин) имеет т. пл. 232,5—233° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D + 10{,}1 \pm 1{,}5°$ (*c* 1,54). Ацетат **III** имеет т. пл. 195—197° (из CH_3OH), $[\alpha] D + 11{,}6 \pm 1{,}5°$ (*c* 1,64). Бензоат **III**, т. пл. 216—221° (из CH_3OH-эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{23}D + 11 \pm 1{,}5°$ (*c* 1,46). Гидролизом **III** получают D-дигинозу (**XVIII**), т. пл. 70—76° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{20}D + 63{,}7 \pm 3°$ (*c* 0,8; вода, через 5—18 час.), и **XV**. 4,11-диацетат **I**, т. пл. 217—219° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{26}D - 24{,}1 \pm 1{,}5°$ (*c* 1,44). Гидролиз **I** приводит к **XIII** и **XVII**, т. пл. 265—267° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{20}D + 15{,}7 \pm 3°$ (*c* 0,88; в 80%-ном сп.). 3,11-диацетат **XVII**, т. пл. 150—168° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D + 5{,}4 \pm 2°$ (*c* 1,37); 3,11-дибензоат **XVII**, т. пл. 280—283° (из ацетона-эф. и CH_3OH), $[\alpha]^{24}D +$ $+ 7{,}0 \pm 2°$ (*c* 1,35). Ацетат **II** имеет $[\alpha]^{21}D - 5{,}9 \pm 3°$ (*c* 0,67). Гидролизом **II** получают **XVII** и **XVIII**. 2′,4′-Диацетат **V** (**XIX**) имеет т. пл 224—225° или двойную т. пл. 228 и 236° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{21}D - 5{,}7 \pm 1{,}5°$ (*c* 1,73). Получена также модификация **XIX** с т. пл. 274—275° (из ацетона-эф.). 2′,4′11-триацетат **VI**, т. пл. 280—283° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{26}D + 2{,}0 \pm 1{,}5°$ (*c* 1,59). Гидролиз **VI** приводит к дигиталозе, т. пл. 105—109° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{24}D + 103° \pm 3°$ (*c* 1; вода после 15 час.) и **XVII**. 2′,4′-диацетат **IV**. т. пл. 278—280° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D + 26{,}8 \pm 2°$ (*c* 0,89). Приведены значения R_f для полученных в-в, данные об УФ-спектрах для **I** и **VI**, кривые УФ-спектров для **II**, **III** и **V** и описаны цветные р-ции всех выделенных гликозидов и генинов с 84%-ной H_2SO_4. $[\alpha] D$ определены в $CHCl_3$.

Г. Сегаль

68987. **Исследование алкалоидов *Veratrum*. I. Синаин, верин и рубиверин — три новых алкалоида из** *Veratrum album* L. **Чонга, Куку** (Badania nad alkaloidami *Veratrum*. I. Synaina, weryna i rubiweryna — trzy nowe alkaloidy otrzymane z *Veratrum album* L. Cionga Emil, Coucou Viorica), Acta polon. pharmac., 1957, **14**, № 2, 73—76 (польск.; рез. русск., англ., франц.)

Из корня и корневища *V. album* выделена аморфная смесь алкалоидов, обладающая сильным гипотенсивным действием. Для разделения смеси применен ацетон, в котором растворяются алкалоиды, обладающие гипотенсивным действием, и образуется труднорастворимый осадок. Из последнего, пользуясь неодинаковой растворимостью различных солей и применяя фракционированную кристаллизацию из 70%-ного спирта, авторы выделили 3 алкалоида: синаин, $C_{24}H_{39}ON$, т. пл. 217—218° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ —31,68° (*c* 1; хлф.); верин (**I**), $C_{25}H_{39}O_2N$, т. пл. 221—222° (разл.), $[\alpha]^{18}D$ —21,12° (*c* 4; хлф.); рубиверин, изомер **I**, т. пл. 245—247°, $[\alpha]^{20}D$ ±0° (*c* 0,5; хлф.). Чистота всех трех в-в проверена методом хроматографии на бумаге.

В. Шпанов

68988. **Некоторые гипотенсивные алкалоиды из** *Veratrum album*. **Майерс, Глен, Морозович, Барбер, Папино-Кутюр, Грант** (Some hypotensive alkaloids from *Veratrum album*. Myers Gordon S., Glen William L., Morozovitch Paul, Barber, Richard, Papineau-Couturs Gilles, Grant Gordon A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1621—1624 (англ.)

Исследовались фракции алкалоидов корней и корневищ *V. album:* кристаллич. (К) и аморфная (А). Методом противоточного распределения (C_6H_6 — 2 *M* ацетатный буфер, pH 5,5 и 6,5) выделены: из К протовератрин (**I**), гермитетрин (**II**) и вератетрин; из А — **II**, дезацетилнеопротовератрин, неогермбудин (**III**) и новый алкалоид, обладающий гипотенсивной активностью, дезацетилпротовератрин (**IV**) $C_{39}H_{61}O_{13}N$, т. пл. 191—192° (из ацетона и хлф.-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —15° (*c* 1; пиридин); йодметилат, т. пл. 231—233° (разл.). Доказана идентичность **II** и гермитетрина В (РЖХим, 1954, 18133; 1954, 34205). **II** гидролитически расщепляется на гермин, 2 CH_3COOH, α-метилмасляную (**V**) и низкоплавящуюся (—)-α,β-диокси-α-метилмасляную (**VI**) к-ты (**VI** идентифицирована по ИК-спектру и *n*-фенилфенациловому эфиру) (см. также РЖХим, 1956, 50891). Метанолиз **II** (Fried J. с сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4621) дает **III**, CH_3COOH и триэфир дезацетилгермитетрин (**VII**) $C_{39}H_{61}O_{13}N$, т. пл. 143—149 (разл.; из ацетона-эф.), $[\alpha]^{28}D$ —8° (*c* 1; C_5H_5N), или 2 CH_3COOH и **III** (по ИК-спектру). При гидролизе **VII** образуются: гермин, CH_3COOH, **V** и **VI**. Триэфир **IV** образован протоверином, CH_3COOH, **V** и метилэтилгликолевой к-той (гидролиз 0,3 н. NaOH в CH_3OH, 29 час.; 20°) и может быть получен при частичном гидролизе **I** (метанолиз; 20°; 16 час.). Приводятся кривые ИК-спектров **II**, **IV** и **VII**. Авторы счи-

тают III и IV вторичными продуктами в экстрактах *V. album* и *V. viride*. А. Беликов

68989. Новые гликоалкалоиды в листьях *Solanum chacoense*. Кун, Лёв (Neue Alkaloidglykoside in den Blättern von *Solanum chacoense*. Kuhn Richard, Löw Irmentraut), Angew. Chem., 1957, **69**, № 7, 236 (нем.)

В листьях *Solanum chacoense*, кроме соланина и хаконина, содержится значительное кол-во гликоалкалоидов, имеющих характер биполярных ионов, легко растворимых в воде, не осаждающихся разб. NH_3 (лептины). При отщеплении кислых компонентов получены алкалоидгликозиды — лептинины, осаждающиеся разб. NH_3, они содержат глюкозу и рамнозу. Агликон — лептинидин (найдено: С 78,29, Н, 10,49, N 3,54%, т. пл. 239—240°, $[\alpha]^{23}D$ −24° (хлф.)), осаждается дигитонином, при гидрировании с PtO_2 в CH_3COOH воспринимает моль H_2, содержит 2 ОН-группы, образует диацетат, т. пл. 193—197°, $[\alpha]^{23}D$ −36° (хлф.), найдено: С 74,78; Н 9,89 и $COCH_3$ 16,83%. Л. Шаховский

68990. Голарренин из *Holarrhena congolensis* Stapf. Уффер (Holarrhenin aus *Holarrhena congolensis* Stapf. Uffer A.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 6, 1834—1843 (нем.)

Формула голарренина (I) изменена на $C_{24}H_{40}ON_2$. Гидрированием доказано наличие в I одной двойной связи, а ацетилированием и ИК-спектром — одной первичной или вторичной ОН-группы. Синтезированное из I дезоксиоснование (II) $C_{24}H_{40}N_2$ отличается от конессина (III). Из I получен III по схеме: I → кетон (IV) → тиокеталь (V) → III. Следовательно, I является оксиконессином. Полоса в ИК-спектре IV при 5,86 μ указывает на неконъюгированный 6-членный кетон. При расщеплении I по Гофману получен триен — апо-

I, III, IV, VIII, IX II

I R = CH_3, X = H + OH; III R = CH_3, X = H_2; IV R = CH_3, X = O; VIII R = CN, X = H + OH; IX R = H, X = H + OH.

голарренин (VI), УФ-спектр которого указывает на диеновую систему в кольцах *A* и *B*. Окисление VI привело к кетону (VII). УФ-спектр VII исключает сопряжение СО-группы с диеновой системой. VII не изменяется при воздействии BF_3. При получении II из I путем тозилирования с последующей обработкой $LiAlH_4$ вероятна перегруппировка колец *C* и *D*. Указанные р-ции дают основание считать I 12β-оксиконессином. Молотую кору экстрагируют CH_3OH с 3% NH_3. Выделяют 2,5% (от веса коры) смеси оснований, которые разделяют по растворимости в петр. эфире (часть а), эфире и $CHCl_3$. В фракции а содержится III и I. Из смеси получают смесь оксалатов, которую растворяют в 2 н. HCl, осаждают NH_3 III; из фильтрата после подщелачивания 10 н. NaOH извлекают $CHCl_3$ I, т. пл. 190—193° (из этилацетата), $[\alpha]^{24}D$ +9° ± 3° (сп.), −4° ± 3° (хлф.). Из I, $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N при ~20° получен О-ацетил-I, т. пл. 173—175° (из C_5H_{12}). Дибромгидрат I, т. пл. 269° (из сп.-эф.); дийодметилат I, т. пл. 275—280° (разл.; из CH_3OH-ацетона). 2 *г* I 35 *мл* C_5H_5N, 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ выдерживают 20 час. при 0°, продукт р-ции восстанавливают 1 *г* $LiAlH_4$ в эфирном р-ре, получен II, очищен хроматографированием на Al_2O_3, т. пл. 87—88° (из ацетона), $[\alpha]^{22}D$0° (сп.), $[\alpha]^{21}D$−19° ± ± 4° (хлф.). К р-ру 2 *г* I в 20 *мл* C_5H_5N добавляют 2 *г* CrO_3 в 30 *мл* C_5H_5N при 0°, затем добавляют 10 капель воды и выдерживают 21 час при 20°, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3, эфиром вымывают IV, выход 200 *мг*, т. пл. 128—129°, $[\alpha]^{24}D$ + 32° ± 4° (сп.); семикарбазон, т. пл. 193—200°; оксим, т. пл. 252—255°. К 100 *мг* IV в 10 *мл* $CHCl_3$ добавляют 0,1 *мл* этилентиогликоля, при перемешивании пропускают слабый ток HCl-газа 33 часа, выдерживают 16 час., получено 90 *мг* V. 90 *мг* V, 20 *мл* абс. спирта, 2 *г* скелетного Ni, 3 часа кипения, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3, вымывают CH_3OH 30 *мг* III. Из I получен VI, $C_{23}H_{35}ON$, выход 65%, т. пл. 155—156°, $[\alpha]^{23}D$ −87°±4° (хлф.). Из 200 *мг* VI (аналогично IV) получен VII, $C_{23}H_{33}ON$, выход 120 *мг*, т. пл. 137—139° (из C_5H_{12}), $[\alpha]^{26}D$−78° ± 4° (хлф); оксим, т. пл. 200—203°. К 10 *г* I в 200 *мл* абс. эфира добавляют при 0° 3,2 *г* BrCN в 100 *мл* эфира, перемешивают 5 час. при 0°, из полученного осадка выделен оксицианоизоконессимин (VIII), $C_{24}H_{37}ON_3$ выход 4,6 *г*, т. пл. 257—259° (из ацетона), $[\alpha]^{24}D$ +14° ± 4° (хлф); О-ацетат, т. пл. 186—188° (из ацетона-эф.); йодметилат, т. пл. 265—275° (из ацетона-CH_3OH). 0,5 *г* VIII кипятят 48 час. с насыщ. спирт. р-ром KOH, получен оксиизоконессимин (IX), т. пл. 189—191° (из ацетона), $[\alpha]D$ +19° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 280° (разл.); N-формиат, т. пл. 215—218° (из ацетона). Л. Шаховский

68991. Термическое разложение йодида чаксина. Бхандари, Шарма (Thermal degradation of chaksine iodide. Bhandari P. R., Sharma V. N.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 2, B97 (англ.)

Полученная при разложении йодида чаксина маслянистая жидкость (I) (РЖХим, 1957, 26992), по-видимому, представляет собой нитрил. При гидролизе I дает к-ту (II), $C_{10}H_{12}O_2$, т. пл. 116°. Кроме I, продуктами разложения являются также NH_4-соль II и амид, т. пл. 134°. Л. Нейман

68992. Об алкалоидах *Lochnera (Vinca) rosea* (L.) Reichb. или *Catharanthus roseus* G. Don. Жано, Ле-Мен (Sur les alcaloïdes cristallisés du *Lochnera* (*Vinca*) *rosea* (L.) Reichb. ou *Catharanthus roseus* G. Don. Janot Maurice-Marie, Le Men Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 22, 1789—1792 (франц.)

Из корней выделены алкалоиды; аймалицин, акуаммин и алкалоид С. Последний по-видимому, идентичен лохнерину (РЖХим, 1956, 65072), содержит C—CH_3, близок к δ-иохимбину и, возможно, является О-метилсарпагином $C_{20}H_{24}O_2N_2$. О. Уткина

68993. Об идентичности винкамойоридина и акуаммина. Жано, Ле-Ман, Агхорамуртхи, Робинсон (The identity of vincamajoridine and akuammine. Janot M. M., Le Men J., Aghoramurthy K., Robinson R.), Experientia, 1955, **11**, № 9, 343 (англ.; рез. франц.)

Показано, что алкалоид винкамайоридин, выделенный из *Vinca major* L. (*Apocynaceae*) (РЖХимБх, 1956, 496, идентичен алкалоиду акуаммину, выделенному ранее из растений того же семейства *Picralima Klaineana* и *P. nitida* (Stapf) T. et H. Durand. Н. Лейцина

68994. Строение пинидина. Таллент, Хорнинг (The structure of pinidine. Tallent W. H., Horning E. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 17, 4467—4469 (англ.)

Установлено, что пинидин (I) является (−)-*цис*-2-метил-6(2-пропенил)-пиперидином. Наличие группы= =CH—CH_3 подтверждается образованием CH_3CHO из I при озонолизе. I содержит группы: NH и 2C—CH_3. Дегидрирование I с 20%-ным Pd/C в паровой фазе при 450—500° дало 2-метил-6-пропилпиридин (II). При окислении II $KMnO_4$ получена пиридиндикарбоновая-2,6 к-та. Каталитич. восстановление II приводит к *dl*-*цис*-2-метил-6-пропилпиперидину (III), ИК-спектр которого идентичен спектру оптически активного дигидропинидина. К р-ру C_6H_5Li (из 13,9 *г* Li и 157 *г*

C_6H_5Br) в 500 *мл* безводн. эфира прибавляли при размешивании 107 *г* 2,6-лутидина (10 мин.) и через 30 мин. 107 *г* C_2H_5Br по каплям при кипении, затем 50 *мл* CH_3OH и 1 *л* 1 н. HCl; выход **II** 20%, т. кип. 179—180°/756 *мм*, $n^{25}D$ 1,4889; хлорплатинат, т. пл. 193—195° (разл.; из воды). В эфирный р-р 2,6-лутидил-Li пропускали 57,5 *г* CH_3CHO при 0—5°, добавляли HCl, получен 2-метил-6-(2-оксипропил)-пиридин (**IV**), выход 10%, т. кип. 78—80°/1 *мм*, $n^{24}D$ 1,5158; фенилуретан, т. пл. 95—96° (из бзл.-гексана). 1,48 *г* **IV**, 20 *мл* CH_3COOH, 1 капля 70%-ной $HClO_4$ гидрировали с 0,55 *г* 5%-ного $PdBaSO_4$, получен **II**, выход 65%. 4,5 *г* **II** в 5 *мл* CH_3COOH гидрировали с Pt из 0,5 *г* PtO_2, получен **III**, выход 19%, т. кип. 176—177°/752 *мм*, $n^{25}D$ 1,4453; хлоргидрат, т. пл. 219—220° (из сп.-этилацетата).

А. Беликов

68995. Расщепление карпаина. Говиндачари, Нарасимхан, Раджадараи (Some degradation studies of carpaine. Govindachari T. R., Narasimhan N. S., Rajadurai S.), J. Chem. Soc., 1957, Fabr., 558—560 (англ.)

Строение карпаина (**I**) (РЖХим, 1954, 41246) подтверждено расщеплением **I** до 5-метокси-2-октилпиридина (**II**). 5 *г* хлоргидрата карпамодиола (РЖХим, 1954, 44697), 40 *мл* безводн. $CHCl_3$ и 1,45 *мл* $SOCl_2$ (0°, 16 час.) получили 3 *г* хлоркарпамола $C_{14}H_{28}ONCl$, т. кип. 150°/0,4 *мм*, который восстановили 3 *г* $LiAlH_4$ до карпамола (**III**), выход 2,5 *г*, т. кип. 114°/0,4 *мм*. При дегидрировании **III** образуется с колич. выходом гексадегидро-**III** (**IV**), т. пл. 114—115° (из бзл.-петр. эф.). Из 1,8 *г* **IV** в 40 *мл* CH_3OH и CH_2N_2 в эфире получен O-метил-**IV** (**V**), выход 1,8 *г*, т. кип. 168°/9 *мм*. 210 *мг* **V** нагревали с 300 *мг* $KMnO_4$ в 250 *мл* воды, к-ту декарбоксилировали Cu-порошком при 300°, выделен пикрат **II**, т. пл. 72°. **II** синтезировали из KNH_2 (1,7 *г* K, 200 *мг* $FeCl_3$, 100 *мл* жидкого NH_3), 3,6 *г* 5-метокси-2-пиколина (**VI**) и 4 *г* $C_7H_{15}Cl$, выход **II** 1,8 *г*, т. кип. 156°/5 *мм*. Проведены модельные опыты расщепления 3-метокси-2,6-лутидина (**VII**). 2 *г* **VII**, 1,6 *г* C_6H_5CHO, 300 *мг* безводн. $ZnCl_2$ нагревали в запаянной трубке 6 час. при 180°, получен 3-метокси-6-метил-2-стирилпиридин (**VIII**); хлоргидрат, т. пл. 115° (из сп.-эф.). При окислении **VIII** $Ba(MnO_4)_2$ в C_5H_5N получена к-та, при декарбоксилировании которой образуется **VI**; пикрат, т. пл. 135—138° (из сп.). Непосредственное окисление **VIII** $KMnO_4$ в воде и последующее декарбоксилирование также привели к **VI**.

А. Беликов

68996. Синтез диктамнина. Туппи, Бем (Synthese des Dictamnins. Tuppy H., Böhm F.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 6, 720—734 (нем.)

Синтезирован алкалоид диктамнин (**I**). Этиловый эфир фенилимидотетрон α-карбоновой к-ты (**II**) (Benary E., Ber. 1912, **45**, 3682) циклизуют в фурохинолин (**III**). Положение фуранового кольца доказано восстановлением **III** по Клемменсену до 2,4-диокси-3-этилхинолина. Обсуждается строение возможных таутомеров **III**. При метилировании **III** CH_2N_2 получают O- и N-метилированные производные (**IV** и **V**). Хлорирование **IV** и восстановление полученного 3-хлор-4-метоксифуро-[2,3-*b*]-хинолина (**VI**) приводят к **I**. 10 *г* **II** (т. пл. 116—117°; оксим, т. пл. ~200°; к-та, т. пл. 166—167,5°) нагревают в 100 *г* $(C_6H_5)_2O$ при 270°, 40 мин. Выход неочищ. **III** 7,5 *г*. Очистку **III** производят непрерывной экстракцией (24 часа) эфиром и последующим извлечением нерастворившейся массы горячей водой, откуда **III** выпадает при охлаждении. **III**, т. пл. > 320°, сублимируется в высоком вакууме при 250—280°; оксим, т. пл. > 330°; диацетат, т. пл. 159,5—160,5° (из сп.). Из 1 *г* **III**, 30 *мл* $POCl_3$ и 1 *мл* воды, 2,5 часа кипения, получен 3,4-дихлорфуро-[2,3-*b*]-хинолин (**VII**), выход 68%, т. пл. 178—179° (из сп.). 1 *г* **III**, 9 *г* PCl_5, 8 *мл* $POCl_3$, 9 час. при 100°, получен трихлорфуро-[2,3-*b*]-хинолин, выход 1,32 *г*, т. пл. 151—152° (из сп.). **VII** гидрируют с Pt из PtO_2 в CH_3COOH, получают 3-хлорфуро-[2,3-*b*]-хинолин, т. пл. 223—225°

OR X

I, III, IV, VI

O X

V, VIII, IX CH_3

I R = CH_3, X = H; **III** R = H, X = O; **IV** R = CH_3, X = O; **V** X = O; **VI** R = CH_3, X = Cl; **VIII** X = Cl; **IX** X = H; в **I**, **VI**, **VIII**, **IX** 2,3 — двойная связь; в **III**—**V** — простая связь,

(из сп.). Суспензию 1 *г* **III** в 200 *мл* абс. CH_3OH постепенно смешивают с эфир. р-ром CH_2N_2 (из 10 *г* $NH_2CON(NO)CH_3$), оставляют на 30 мин. Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в 10—12 *мл* спирта. При охлаждении получают **IV**, выход 20—38%, т. пл. 159—161° (из сп.); из маточных р-ров выделяют **V**, т. пл. 310—313°. **V** получен также при метилировании **III** $(CH_3)_2SO_4$, выход колич. Через смесь из 24 *мл* $POCl_3$ и 0,8 *мл* H_2O при охлаждении просасывают (1 час) сухой воздух, затем добавляют 350 *мг* **IV** и р-р кипятят 2,5 часа; продукт р-ции сублимируют при 110—120°/0,04 *мм*. Получают **VI**, выход 62%, т. пл. 117° (из сп.), выход 62%. При аналогичной обработке **V** и возгонке продукта р-ции при 120—150°/0,05 *мм* получен (**VIII**), т. пл. 189—190° (из сп.). 210 *мг* **VI** гидрируют с $Pd/CaCO_3$ в 150 *мл* спирта. Продукт р-ции сублимируют при 110°/0,03 *мм*. Получают **I**, выход 81,3%. При гидрировании **VIII** синтезирован изодиктамнин (**IX**), т. возг. 150—160°/0,005 *мм*, т. пл. 185—187° (из воды).

В. Быховский

68997. Изыскания в области синтеза матрина. I. Полный синтез нордегидро-α-матринидина и дегидро-α-матринидина. Цуда, Саэки, Имура, Окуда, Сато, Мисима (Studies on the synthesis of matrine. I. The total synthesis of nordehydro-α-matrinidine and dehydro-α-matrinidine. Tsuda Kyosuke, Saeki Seitaro, Imura Shin-Ichi, Okuda Shigenobu, Sato Yoshinobu, Mishima Hiroshi), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1481—1486 (англ.)

Синтезированы *dl*-нордегидро-α-матринидин (**I**) и *dl*-дегидро-α-матринидин (**II**), структура которых установлена ранее (Kondo, Ochiai, Tsuda, Yoshida, Ber., 1935, 68, 570; Tsuda K., Murakami K., Pharm. Soc. Japan, 1937, **57**, 307), при этом подтверждено наличие $C_{(5)}$—$C_{(11)}$-связи в матрине (**III**). Р-цией Манниха из этилового эфира 4-оксо-1,3,5,7-гептантетракарбоновой к-ты (**IV**) (Leonard, Goode, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5404), CH_2O и $CH_3NH_2 \cdot HCl$ получают 1-метил-3,5-диэтоксикарбонил-3,5- *бис*- (β-этоксикарбонилэтил) -4-пиперидон (**V**); последний полностью омыляют нагреванием с HCl и после этерификации образующейся дикарбоновой к-ты получают 1-метил-3,5-*бис*-(β-этоксикарбонилэтил)-4-пиперидон (**VI**), который при стоянии с водн. NH_3 превращается в соединение $C_{12}H_{19}N_3O_2$. Его УФ- и ИК-спектры существенно идентичны с соответствующими величинами для 6-(γ-карбамидо-*н*-пропил)-3,4-дигидропиридона-2 (**VII**) (т. пл. 256°), полученного из этилового эфира 5-оксоазелаиновой к-ты (Leonard, Goode, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5404) совершенно аналогичным методом. Исходя из этого, авторы приписывают $C_{12}H_{19}N_3O_2$ структуру (**VIII**). Гидрируя **VIII** под давлением над Cu-Cr-катализатором, получают (с 80%-ным выходом, считая на **VI**) водорастворимый диамин $C_{12}H_{22}N_2$; очищен через моногидрат. Основываясь на совпадении ИК-спектров

диамина и хинолизидина (полученного гидрированием VII в аналогичных условиях), авторы приписывают диамину структуру (IX). Иногда вместо IX образуется без видимых причин его 8-оксопроизводное (X). При гидрировании X $LiAlH_4$ образуется, как полагают авторы, стереоизомер IX (IXa). При взаимодействии IX с BrCN (эквимолярные кол-ва) получается N-цианид (XI) (62%); одновременно образуются бромметилаты IX и XI по хинолизидинному азоту, которые при обработке AgOH вновь дают IX и XI. Вторичный амин (XII), полученный нагреванием XI с HCl при дегидрировании над Pd-асбестом при 250—270° дает I, пикрат и бромгидрат которого не обнаруживают депрессии т-ры плавления при смешении с соответствующими производными природного I. Точно также совпадают ИК- и УФ-спектры и *Rf* (0,62) бромгидрата с соответствующими природными соединениями. I метилируется в α-положение C_5H_5N кольца CH_3Li; при этом образуется II, идентичный природному. Конденсируя II с этоксималоновым эфиром в присутствии $NaNH_2$ (РЖХим, 1957, 1057), получают масло с сильной флуоресценцией, а из него желтое кристаллич. в-во с т. пл. 194—195°. Аналитич. и спектральные данные указывают на структуру (XIII). Смесь 15 *г* диэтилового эфира азелаиновой к-ты и 150 *мл* 28%-ного NH_4OH оставляют на 5 дней при ~20°, иногда встряхивая. Аммиак отгоняют в вакууме и получают VII, выход 57%, т. пл. 255—256° (разл.; из CH_3OH). 9,3 *г* VII гидрируют над 5,3 *г* $CuO \cdot CuCr_2O_4$ в 200 *мл* диоксана при 245° и 230 *ат* 1 час). Выход хинолизидина 49%, т. кип. 184°; пикрат, т. пл. 197° (из ацетона); хлораурат, т. пл. 168° (из воды). Р-р 120 *г* IV, 51 *г* 30%-ного водн. CH_2O, 25 *г* $CH_3NH_2 \cdot HCl$ и 33 *г* $KHCO_3$ в 70%-ном этаноле оставляют при 23—25° на 4 дня. Р-р выпаривают в вакууме (< 50°), остаток растворяют в 10%-ной HCl и нерастворимый осадок удаляют эфиром; кислый водн. р-р нейтрализуют K_2CO_3, подщелачивают и извлекают эфиром, выход V 43%, т. кип. 180°/0,1 *мм*; меконат, т. пл. 149—150° (из сп.). Р-р 11 *г* V в смеси 33 *мл* воды и 87 *мл* 37%-ной HCl кипятят 25 час., р-ритель выпаривают в вакууме, получают хлоргидрат соответствующей дикарбоновой к-ты, выход 90%, т. пл. 187—189° (из сп.). Р-р полученного хлоргидрата (6,5 *г*) в 75 *мл* абс. этанола, содержащего 0,7 *мл* H_2SO_4, кипятят 25 час. Этанол выпаривают в вакууме, остаток

VIII IX–XII XIII

IX R = CH_3, R′ = R″ = H; X R = CH_3, R′ = H, R″ = CO; XI R = CN, R′ = R″ = H; XII R = R′ = R″ = H.

растворяют в 10%-ной HCl, подщелачивают K_2CO_3, экстрагируют эфиром, выход VI 90%, т. кип. 150—153°/0,1 *мм*, т. пл. 45—46° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 132° (из сп.). Смесь 19 *г* VI и 190 *мл* 28%-ного NH_3 встряхивают при ~20° до образования гомог. р-ра и оставляют на 1 день. NH_3 отгоняют в вакууме, сушат (вакуум, 120°, 30 мин.), выход аморфного VIII 15 *г*, т. пл. 269—270° (пластинки, разл.; из CH_3OH). 15 *г* VIII гидрируют в 200 *мл* диоксана над 10 *г* $CuO \cdot CuCr_2O_4$ (250°, 225 *ат*, 1 час), выход IX 84%, т. кип. 70°/0,01 *мм*, т. пл. 39—40°; моногидрат, т. пл. 74—75°; хлораурат, т. пл. 210—211° (из воды); дийодметилат, т. пл. 286° (разл.; из сп.); дипикрат, т. пл. 277° (разл.; из ацетона); дипикролонат, т. пл. 251° (разл.; из сп.); дихлоргидрат, т. пл. 293° (разл.; из сп.); дибромгидрат, т. пл. 286° (разл.; из сп.). Гидрируют в 100 *мл* диоксана 28 *г* VIII (6,5 *г* $CuO \cdot CuCr_2O_4$, 110 *ат*, 230—235°, 1 час), получен X, масло, т. кип. 115—119°/0,5 *мм*; моногидрат, т. пл. 90—91° (из сп.); пикрат, т. пл. 275° (разл.); хлораурат, т. пл. 215° (разл.); пикролонат, т. пл. 252° (разл.). Моногидрат обезвоживают нагреванием в бензоле. 280 *мг* безводн. X растворяют в 10 *мл* смеси эфира и бензола (1 : 1) и добавляют к р-ру 102 *мг* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира, кипятят 3 часа, прибавляют к смеси 4 *мл* воды и отделяют эфирный слой. Водн. слой подщелачивают р-ром 3 *г* K_2CO_3 в 5 *мл* воды и извлекают эфиром, получают IXa, т. кип. 140—150° (баня)/3 *мм* (очищен через перхлорат); хлораурат, т. пл. 207—208° (разл.; из воды); дипикрат, т. пл. 272° (из воды); дибромгидрат, аморфный; дипикролонат, т. пл. 237—239° (разл.; из сп.). Безводн. IX растворяют в 70 *мл* абс. эфира и после охлаждения добавляют по каплям эфирный р-р 1,47 *г* BrCN, тут же образуется осадок. Смесь оставляют на ~12 час., выход бромметилатов IX и XI 1,5 *г*. Эфир упаривают и остаток фракционируют, выход XI 63%, т. кип. 140—150° (т-ра бани)/0,05 *мм*, т. пл. 54—55° (из бензина); пикрат, т. пл. 211° (из сп.). Описана методика превращения бромметилатов в соответствующие основания действием Ag_2O. Попытка разделить XI на оптич. антиподы через дибензоил-*d*-тартрат окончилась неудачей. Предполагается, что XI (а также и IX) является *мезо*-формой. Р-р 1,7 *г* XI в 20 *мл* 10%-ной HCl кипятят 4 часа, концентрируют в вакууме, подщелачивают KOH, экстрагируют эфиром и эфирный р-р сушат, выход 92%, т. пл. 57° (из петр. эф.) (в-во сильно гигроскопично); дипикрат, т. пл. 265° (разл.; из сп.); *n*-нитробензоат, т. пл. 116° (из эф.). Смесь 1,4 *г* XII и 0,7 *г* 40%-ного Pd-асбеста нагревают в атмосфере азота (220—250°), выход I 68%, т. кип. 160—180° (т-ра бани)/0,1 *мм*, т. пл. 62—66°, т. пл. 30—31° (из бнз.) (по-видимому, полиморфные формы); бромгидрат, т. пл. 275° (из ацетона); пикрат, т. пл. 221—223° (из сп.). К эфирному р-ру $LiCH_3$ (из 3 *г* CH_3J и избытка Li) добавляют 300 *мг* I и 10 *мл* толуола и эфир выпаривают. Смесь кипятят (6 час.), разбавляют водой, подкисляют HCl и промывают эфиром, водн. слой подщелачивают и свободное основание извлекают эфиром, сразу же получая бромгидрат, который превращают в пикрат (кристаллизуется из CH_3OH). Плохо растворимый пикрат I отфильтровывают, а легко растворимый пикрат II выделяют из р-ра, т. пл. 208—211°; идентичен пикрату природного II (смешанная проба, ИК-спектр). Р-р 0,1 моля II в 80 *мл* абс. эфира добавляют по каплям к р-ру $NaNH_2$ в жидком аммиаке, полученному из 0,1 моля Na и 150 *мл* жидкого NH_3. К р-ру постепенно добавляют 150 *мл* абс. эфира и оставляют при ~20°. После перемешивания и охлаждения прибавляют (1 час) 0,1 моля этоксималонового эфира, растворенного в 80 *мл* абс. эфира. Затем (2 часа) смесь обрабатывают NH_4Cl, водн. слой извлекают эфиром (4 × 100 *мл*), получают обратно 13 *г* II, т. кип. 130—145° (т-ра бани)/2 *мм*. Остаток растворяют в 30 *мл* C_6H_6 и хроматографируют (200 *г* Al_2O_3). После вымывания бензолом (1 *л*) получают XIII, выход 5,2%, т. пл. 194—195° (из этилацетата). В. Быховский

68998. **Строение фоликантина. Часть II. Ходсон, Смит** (The structure of folicanthine. Part II. Hodson H. F., Smith G. F.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1877, 1880 (англ.)

Алкалоид фоликантин (I) выделен из листьев *Calycanthus occidentalis* (выход 0,14%). При восстановлении I Zn и HCl получен 1-метил-3,2′-метиламиноэтилиндолин (II). Сравнение УФ-спектров I и индолиновых алкалоидов показывает наличие в I индолиновой группировки. На основании этих и полученных ранее (см. часть I, РЖХим, 1957, 19341) результатов авторы отвергают старую (Eiter, Svierak, Monatsh. Chem., 1952, 83, 1453) и предлагают новую ф-лу I.

К р-ру 96 *мг* I в 15 *мл* 5 н. HCl при ~100° прибавляют 5 *г* гранулированного Zn за 1,5 часа, выход II 86%; дипикрат, т. пл. 162—165° (из ацетона). Строение II подтверждено синтезом из 1-метил-3,2′-метиламиноэтилиндола (аналогичное восстановление Zn и HCl). Приведены кривые УФ-спектров I и II. Л. Нейман

68999. Исследования по алкалоидам. I. Алкалоид из ***Hortia arborea*. Антоначчо, Толмаскин** (Estudon sôbre alcalóides. I. O alcalóide da *Hortia arborea* (Rutáceas). Antonaccio Libero D., Tolmasquim E.), Anais Acad. brasil. cienc., 1956, **28**, № 2, 183—188 (порт.)

Из оболочек бразильского растения *Hortia arborea* экстракцией эфиром и бензолом был выделен оптически неактивный алкалоид $C_{22}H_{19}O_3N_3$ (I), т. пл. 136—139°; хлоргидрат, т. пл. 191—194°; пикрат, т. пл. 203—205°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 141—142°. Р-ции I доказывают отсутствие пиридинового и индольного колец. УФ-спектр обнаруживает наличие пиперидинового или пиримидинового кольца, групп NH, NCH_3, кетонного CO, фенила или амида; OH отсутствует. Г. Вигдорович

69000. Изучение алкалоидов *Thalictrum Thunbergii* DC. I. Четвертичное основание в корнях. Фудзита, Томимацу (Studies on the alkaloids of *Thalictrum Thunbergii* DC. I. A quaternary base in the root. Fujita Eiichi, Tomimatsu Toshiaki), Pharmac. Bull., 1956, **4**, № 6, 489—491 (англ.)

В корнях найден алкалоид магнофлорин (I), который ранее был выделен из растений семейств Magnoliaceae, Berberidaceae и Menispermaceae. 4,8 *кг* дробленого корня, собранного в октябре, экстрагировали горячим CH_3OH, экстракт упарили под вакуумом, остаток обработали при 40° 5 объемами 5%-ной винной к-ты, из фильтрата удалили кислые и нейтр. в-ва эфиром, подщелочили NH_3, экстрагировали эфиром, водн. р-р подкислили HCl и осадили рейнекаты четвертичных оснований, из которых выделен I в виде пикрата, выход 11 *г*. Л. Шаховский

69001. О структуре «окси-α-каротина» из апельсинового сока. Керл (On the structure of «hydroxy-α-carotene» from orange juice. Curl A. Laurence), Food Res., 1956, **21**, № 6, 689—693 (англ.)

На основании спектроскопич. исследований окси-α-каротина (I), выделенного из апельсинового сока, а также продуктов его взаимодействия с J_2 и с HCl (к-той), дается его вероятная структурная ф-ла — 3-окси-α-каротин, где OH-группа связана с β-иононовым кольцом. I не является провитамином А. Содержание I по отношению к сумме каротиноидов в ряде растительных объектов порядка 1—3%.

А. Дмитровский

69002. Получение некоторых неорганических солей тиамина. Окумура, Сакураи (ビタミン B_1(Thiamine) と無機酸との塩類の調製について. 奥村健吾, 櫻井荒人), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient Res. Inst., 1955, **31**, № 2, 132—136 (японск.)

В трубку (для определения витамина B_1 (I)), содержащую 2 *г* амберлита IR-4B, выдержанного 12 час в 20 *мл* 10%-ной неорганич. к-ты (производное которой получают), пропускают 20—25 *мл* 5%-ной к-ты по 1,5—2,5 *мл/мин*; затем медленно и равномерно промывают 20—30 *мл* воды; таким образом создают ионообменную колонну. Через слой смолы в колонке пропускают для обмена 1 *г* хлоргидрата I (II), растворенного в достаточном кол-ве воды, по 0,15—0,35 *мл/мин* и медленно промывают 10—20 *мл* воды. Экстракт из адсорбента вместе с промывной водой упаривают в вакууме и добавлением соответствующего р-рителя осаждают полученную соль. Таким образом из II получены следующие соли и аналоги I: (динитрат, 165° (все из сп.); кислый сульфат, 188—189°; йодгидрат йодида, 229°; бромгидрат бромида, 218—219°; дитиоцианат, 175—176°; нитрат, 184°; хлорид (из I-HCl по описанному методу (Zima O., Williams R. R., Ber., 1940, **73**, 941)), 120°; бромид, 161—162°; йодид, 163°; тиоцианат (из производного тиоцианата HCNS), т. пл. 187°. В случае плохо растворимых солей необходимо брать кол-во воды, обеспечивающее полноту их растворения и вымывания.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 1, 429. Joshioka J. G.

69003. Синтез и конфигурация нео-б витамина А и неоретинена-б. Орошник (The synthesis and configuration of neo-b vitamin A and neoretinene b. Oroshnik William), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2651—2652 (англ.)

Нео-b витамин А и неоретинен-b получены синтетич. путем, которым установлена их конфигурация как 11-моно-*цис*-изомеров. Аллильной перегруппировкой метилвинилэтинилкарбинола (нагреванием его с умеренно крепкой к-той при 80°) получена смесь двух изомеров 3-метилпентаен-3-ин-1-ола-5 в *транс*-(**а**) и *цис*-(**б**)-положениях. Селективное каталитич. гидрирование их привело к образованию соответствующих 3-метилпентадиенолов, которые затем ацетилированы $(CH_3CO)_2O$ в пиридине. Ацетат изомера **а** не присоединяет малеинового ангидрида при ~20°, в то время как изомер **б** дает при таких же условиях 60—70% аддукта. Это доказывает, что изомер **а** есть *цис*-изомер, а не *транс*-изомер, как предполагали раньше, тогда как изомер **б** есть *транс*-изомер. При конденсации CHO-группы у $C_{(14)}$ изомера **а** с реактивом Гриньяра получен гликоль в 13-*цис*-положении, из изомера **б** — гликоль в 13-*транс*-положении. Моноацетилирование каждого гликоля с последующей дегидратацией (n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в бензоле), гидролизом в мягких условиях и хроматографией на Al_2O_3 приводит к образованию 40—50% соответствующих изомеров 11-дегидровитамина А в 13-*цис*- и 13-*транс*-положениях. Селективное каталитич. гидрирование 11-дегидро-13-*транс*-витамин А дает 11-моно-*цис* витамин А (I) с выходом (после хроматографич. очистки продукта) 40% в виде вязкого желтого масла с $\lambda_{макс}$ 321 $m\mu$ (ε 32500); УФ- и ИК-спектры I идентичны со спектрами подлинных образцов нео-b витамина А. Окислением синтетич. I двуокисью марганца получен соответствующий альдегид, идентичный неоретинену b, при конденсации которого с описанным ранее (РЖХим, 1956, 36002) был получен родопсин. В. Гуревич

69004. Изучение витамина B_1 и родственных соединений. LXII. Синтез гомологов аллитиамина. Юруги. LXIII. Производные типа тиола. 4. Кавасаки LXIV. О новом производном тиамина с цистеином. Мацукава, Юруги (Vitamin B_1及び諸関係化合物の研究. 第 62 報. Allithamine 同族體の合成. その 5. 萬木庄次郎 . 第 63 報. シオール型 Vitamin B_1 誘導體について. その 4 . 川崎弌 . 第 64 報. Thiamine とCysteine との新化合體について . 松川泰三, 萬木庄次郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси. J. Pharmac. Soc. Japan, 1954. **74**, № 11, 1157—1161; 1189—1193; № 12. 1373—1376 (японск.; рез. англ.)

LXII. Синтезированы гомологи аллитиамина (I): тиамин-β-оксиэтилдисульфид (II), т. пл. 148—149, гомотиамин-β-оксиэтилдисульфид, т. пл. 123—124°, O-бензоилтиамин-β-оксиэтилдисульфид, т. пл. 127°. При кис-

лотном или щел. расщеплении и при восстановлении цистеином **I** и **II** получены аналогичные продукты. При термич. разложении **II** (150°) в отличие от **I** образуются тиаминтиазолон и тиохром, а образование в-ва SB (**III**) было незначительно. Синтезированы тиаминэтиленоксиметилдисульфид, моноуксусный диуксусный и дибензойный эфиры **II**, однако выделить их в кристаллич. форме не удалось.

Г. Челпанова

LXIII. К 2,8 *г* $SCH{=}NCCH_3CCH_2CH_2OR$ (**I** R = H) в 50 *мл* C_5H_5N добавляют по каплям 3 *г* *п*-$NO_2C_6H_4COCl$ (**II**); через 12 час. C_5H_5N удаляют в вакууме. Остаток в C_6H_6 промывают р-ром Na_2CO_3. После удаления C_6H_6 получают 4 *г* (**I** R = *п*-$O_2NC_6H_4CO$) (**III**), т. пл. 124—125°; пикрат, т. пл. 187—188°. 0,5 *г* бромгидрата 2-метил-4-амино-5-бромометилпиримидина с 0,7 *г* **III** (130—140°, 10 мин.) дают 0,5 *г* бромгидрата 3-(2-метил-4-амино-5- пиримидилметил)- 4-метил-5- [2-(*п*- нитробензоилокси)-этил]-тиазолбромида (**IV**), т. пл. 251—252° (разл., из сп.). **IV** (0,03 *г*) в 30 *мл* воды со свежеприготовленным AgCl (из 0,3 *г* $AgNO_3$) (водяная баня, 30 мин.) дает хлоргидрат тиазолбромида — аналог **IV** (**V**), т. пл. 245° (разл., из сп.). 1 *г* хлоргидрата витамина B_1 (**VI**) в 10 *мл* воды с добавкой 5 *мл* 1%-ного NaOH с 1 *г* **II** в 30 *мл* эфира размешивают 1 час, фильтруют, промывают водой и получают 0,5 *г* $RN(CHO)C(CH_3){=}C(SR')CH_2CH_2OR''$ [**VII** R = 2-метил-4-амино-5-пиримидилметил (**VIII**), R' и R''-*п*-$NO_2C_6H_4CO$ (**IX**)], т. пл. 182—183° (разл., из бзл.). К 2 *г* **VI** в 10 *мл* воды добавляют 10%-ный NaOH и размешивают 10 мин. с 1 *г* **II** в 30 *мл* эфира; отфильтрованный осадок промывают водой и суспендируют в 20 *мл* 1%-ной HCl, получают 0,3 *г* **IX.** 0,4 *г* **IV** в 20 *мл* воды с 1 *мл* 10%-ного NaOH, 0,1 *г* **II** в 20 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ (5 мин.) (р-ритель отгоняют) дают 0,2 *г* **IX** (из бзл.). 0,5 *г* S-(*п*-нитробензоил)-тиамина (**VII** R = **VIII**, R' = *п*-$O_2NC_6H_4CO$, R'' = H) в 20 *мл* воды и 2 *мл* 10%-ного NaOH размешивают с 0,3 *г* **II** в 30 *мл* эфира, выход **IX** 0,5 *г*. К 5 *г* **VI** в 20 *мл* воды и 18 *мл* 10%-ного NaOH добавляют по каплям 5 *мл* $(C_3H_7CO)_2O$. Экстрагируют $CH_3COOC_2H_5$, промывают водой. Р-ритель отгоняют в вакууме, получают 1,3 *г* **VII** (R = **VIII**, R' и R'' = C_3H_7CO), т. пл. 69—70° (из петр. эф.). Маточный р-р насыщают NaCl и экстрагируют $CH_3COOC_2H_5$. Выделяют 0,5 *г* S-бутироилтиамина (**VII** R = **VIII**, R' = = C_3H_7CO, R'' = H), т. пл. 129—130° (разл.). Приведены данные хроматографирования этих в-в.

LXIV. Реакцию между содержащим тиольную группу тиамином $RN(CHO)CCH_3{=}C(CH_2CH_2OH)SH$ (где R = 2-метил-4-амино-5-пиримидилметил) и цистеином или окисленным образцом глутатиона и р-цию между дисульфидом тиамина $[RN(CHO)CCH_3{=}C(CH_2CH_2OH)S]_2$ и цистеином или восстановленным образцом глутатиона изучали методом распределительной хроматографии на бумаге. Обе р-ции дают одну и ту же хроматограмму и в обоих случаях образуется тиаминцистеин, $RN(CHO)CCH_3{=}C(CH_2CH_2OH)S-SCH_2-$ $-CH(NH_2)COOH$ или тиаминглутатион. Первая р-ция, по-видимому, имеет место в живом организме и по ней можно судить о механизме действия тиамина в человеческом организме. Сообщение LXI см. РЖХим, 1957, 23180.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 7, 4661; 4820. K. Kitsuta

69005. Некоторые соединения, родственные хлоромицетину. Ребсток, Страттон (Some compounds related to chloromycetin. Rebstock Mildred C., Stratton Charlotte D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4054—4058 (англ.)

Исходя из диметоксихинацетофенона, синтезирован (ср. РЖХим, 1955, 43141) 1-(2,5-диметоксифенил)-2-дихлорацетамидопропандиол-1,3 (**I**), т. пл. 156—157° (из $C_2H_4Cl_2$); его ацетат (**II**), т. пл. 137—138° (из абс. сп.). Нитрованием 9 *г* **II** в 45 *мл* лед. CH_3COOH (4,1 *мл* конц. HNO_3, 16—18°, 40 мин.) получен мононитро-**II** $C_{17}H_{20}O_9N_2Cl_2$ (**III**), выход 9,2 *г*, т. пл. 142,5—143,2° (из абс. сп.). Из 9 *г* **III** в 300 *мл* ацетона при дезацетилировании (555 *мл* 0,1 н. NaOH, 1,5 часа, 0°) образуется 1-(2,5-диметокси-4-нитрофенил)-2-дихлорацетамидопропандиол-1,3, выход 86%, т. пл. 164—164,5° (из $C_2H_4Cl_2$, капилляр) и 168—169° (блок), по-видимому диморфный. 4-ацетилтиазол бромирован в CCl_4; полученный нестойкий α-бромметилкетон (масло) превращен в соль гексаметилентетрамина (в $CHCl_3$, выход 78%), которая без очистки гидролизована конц. HCl в абс. спирте (12 час., 20°); продукт р-ции (смесь хлоргидрата 4-α-аминоацетилтиазола и NH_4Cl) обработан $CHCl_2COCl$ в диметилформамиде, получен 4-α-дихлорацетамидоацетилтиазол, т. пл. 119,5—120,5° (из $C_2H_4Cl_2$). При оксиметилировании его образуется 4-α-дихлорацетамидо-β-оксипропионилтиазол (**IV**), т. пл. 142,5—143,5 (из $C_2H_4Cl_2$). При восстановлении 5,63 *г* **IV** посредством (*изо*-$C_3H_7O)_3Al + AlCl_3$ в кипящем *изо*-C_3H_7OH (4,25 часа) образуются 1-(4-тиазолил)-2-дихлорацетамидопропандиол-1,3 (**V**), выход 260 *мг*, т. пл. 150—151,5° (из $C_2H_4Cl_2$); из маточного р-ра выделен его моноизопропиловый эфир (**VI**), выход 95 *мг*, т. пл. 157—157,5° (из *изо*-C_3H_7OH). Ацетат **VI**, т. пл. 139,3—139,8° (из водн. сп.). Конденсацией циклогексилбензола или изокумола с $CH_2BrCOBr$ в CS_2(+ $AlCl_3$) получены соответственно *п*-циклогексилфенацилбромид, т. пл. 43—44° (из сп.), и *п*-изопропилфенацилбромид, масло. Переводом их в соли гексаметилентетрамина (в C_6H_5Cl) с последующим гидролизом и действием $CHCl_2COCl$ (см. выше) синтезированы *п*-циклогексилдихлорацетамидоацетилбензол, т. пл. 116—117,5°, и *п*-изопропилдихлорацетиламидоацетилбензол, т. пл. 109—110° (оба из сп.). Они (аналогично получению **IV** и **V**) превращены (оксиметилированием) соответственно в *п*-циклогексил-α-дихлорацетамидо-β-оксипропионилбензол, т. пл. 137—138° и *п*-изопропил-α-дихлорацетамидо-β-оксипропионилбензол, т. пл. 115—116° (оба из $C_2H_4Cl_2$), и далее (восстановлением) в 1-(*п*-циклогексилфенил)-2-дихлорацетамидопропандиол -1,3, т. пл. 147,5—148,5° (из сп.), и 1-(*п*-изопропилфенил)-2-дихлорацетамидопропандиол-1,3, т. пл. 114—115° (из $C_2H_4Cl_2$). По-видимому, оба в-ва имеют *трео*-конфигурацию. При синтезе **I** аналогично получены промежуточные продукты: 2,5-диметоксифенацилбромид, т. пл. 84—85° (из сп.); 2,5-диметокси-1-дихлорацетамидоацетилбензол, т. пл. 132—132,5° (из сп.); 2,5-диметокси-1-(α-дихлорацетамидо-β-оксипропионил)-бензол, т. пл. 121—122° (из $C_2H_4Cl_2$). При бромировании α-дихлорацетамидо-*п*-нитроацетофенона (**VII**) в $CHCl_3$ при освещении образуется его α-бромпроизводное, т. пл. 119—121° (из CCl_4); нагреванием его с водой или спиртами получены производные **VII** *п*-$NO_2C_6H_4COCH$-(R)$NHCOCHCl_2$ (приводятся R, т. пл. в °C): OH, 136—137 (из $C_2H_4Cl_2$); OCH_3, 139,5—140; OC_2H_5 (**VIII**), 147—148; $OCH(CH_3)_2$ (**IX**), 134,5—135,5. Аналогично, из α-ацетамидо-*п*-нитроацетофенона синтезированы его производные *п*-$NO_2C_6H_4COCH(R)NHCOCH_3$ (приводятся R, т. пл. в °C): Br, масло; OH, 154—155 (из этилацетата); OC_2H_5, 149—150. Восстановлением **VIII** (как **IV**) получен α-(*п*-нитрофенил)-β-дихлорацетамидо-β-изопропилоксиэтиловый спирт, т. пл. 156,5—158°; аналогично из **IX** при действии $(C_2H_5O)_3Al$ в спирте образуется α-(*п*-нитрофенил)-β-дихлорацетамидо-β-этоксиэтиловый спирт, т. пл. 152—153° (оба из $C_2H_4Cl_2$). Фта-

лилглицин действием $SOCl_2$ превращен в хлорангидрид; последний (10,5 *г*) при взаимодействии с 10 *г* DL-*трео*-1-(*п*-нитрофенил) -2 -аминопропандиола-1,3 (X) + 5 *г* $NaHCO_3$ в 100 *мл* этилацетата + 100 *мл* воды (0°, 1,5 часа) дал DL-*трео*-1-(*п*-нитрофенил-2-фталилглицилaминопропандиол-1,3 **XI**), выход 18,5 *г* т. пл. 218—220° (из сп.). Для удаления фталильной группы 2,2 *г* **XI** и 1 *г* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ кипятят в 40 *мл* абс. спирта (2 часа) с последующим подкислением лед. CH_3COOH до pH 5; после отделения осадка фталилгидразида и добавления NH_4OH извлекают этилацетатом DL-*трео*-1-(*п*-нитрофенил)-2-глициламинопропандиол-1,3; выход 0,87 *г*, т. пл. 172—173° (из абс. сп.). Аналогично получены производные **X** *п*-$NO_2C_6H_4CHOHCH(NHR)CH_2OH$ (приводятся R, т. пл. в °С): фталилаланил, 194—195; аланил, 156—157; фенилаланил, 139—140; дихлорацетамидоглицил, 170—171°. При кипячении (3 часа) 2 *г* DL-*трео*-1-*п*-нитрофенил-2-бромацетамидопропандиола-1,3 и 0,39 *г* NaN_3 в смеси 25 *мл* спирта + 5 *мл* воды образуется DL-*трео*-1-(*п*-нитрофенил)-2-азидоацетамидопропандиол-1,3, выход 0,9 *г*, т. пл. 121—122° (из этилацетата). Ни одно из полученных в-в не имеет биологич. активности, характерной для хлоромицетина, хотя некоторые из них обладают незначительной антибактериальной активностью in vitro. Приведены данные УФ-спектра I.

О. Автократова

69006. Изучение гомомицина. Часть III. Присутствие инозамина в гидролизате гомомицина. Исоно, Намики, Судзуки (Studies on homomycin, III. The presence of inosamine in the hydrolysate of homomycin. Isono Kiyoshi, Namiki Mitsuo, Suzuki Saburo), J. Antibiotics., 1956, **A9**, № 6, 225 (англ.)

При гидролизе гомомицина 6 н. HCl получено основание $C_6H_{13}O_5N$, т. пл. 240—243° (гексаацетат, т. пл. 286—287° (из хлф.-эф.), идентичное с неоинозамином, выделенным недавно Патриком и др. (см. РЖХим, 1957, 48124). Б. Дубинин

69007. Строение метимицина. Питре (Struttura della metimicina. Pitrè D.), Farmaco. Ed .scient., 1957, **12**, № 4, 338—340 (итал.)

Краткий обзор. Библ. 5 назв. В. Ш.

69008. О строении грамицидина С. IV. Дальнейшее исследование медных комплексов. Поддубная Н. А., Гаврилов Н. И., Киселев М. И. V. Две формы грамицидина, их взаимные превращения и структура. Гаврилов Н. И., Поддубная Н. А., Акимова Л. Н., Григорьева Е. М., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 6, 1779—1786; № 7, 2029—2035

IV. Изучены спектры поглощения Cu-комплексов (I) и проведен хроматографич. анализ (**ХА**) на бумаге восстановленного (**ВII**) и дезаминированного грамицидина С (**II**), а также сделана попытка исследовать гидролитич. действие щелочи и к-ты на **II** в условиях образования **I**. ХА невосстановленного гидролизованного **II** показал наличие орнитина (**III**), валина (**IV**), лейцина (**V**), фенилаланина (**VI**) и пролина (**VII**), тогда как ХА гидролизата, восстановленного **II**, обнаружил только **III**, **IV** и **V**. Эти данные подтверждают высказанное ранее предположение о том, что **VI** и **VII** входят в восстанавливающийся дикетопиперазиновый цикл. Смещение максимума поглощения **I**, дезаминированного **II**, по сравнению с **II** с 570 до 540 *мμ* соответствует переходу δ-аминогруппы **III** в OH-группу (глицил-глицил-треонин имеет максимум при 540 *мμ*), что показывает наличие свободной δ-NH_2-группы в **II**. При стоянии с щелочью максимум поглощения для обоих **II** смещается в сторону красного комплекса. Такое поведение **II** можно объяснить гидролитич. расщеплением дикетопиперазинового цикла под влиянием щелочи, так как он не образует стабилизирующего **I** наподобие пептидных цепочек, которые в присутствии Cu щелочью не гидролизуются. ВП осаждался щелочью из катодного р-ра, упаренного до полного удаления CH_3COOH и HCl, т. пл. **II** 292°. Хроматограммы получены в среде бутанол-вода, R_f **ВП** 0,8, R_f **II** 0,85. **I** готовился растворением 0,0486 *г* **ВП** в 4,8 *мл* 4%-ного р-ра щелочи в спирте и прибавлением нескольких капель 25%-ного спирт. р-ра $CuCl_2$, общий объем 5 *мл*, $\lambda_{макс}$ 535 *мμ*. После стояния и регенерации максимум и интенсивность поглощения не изменяются. 0,01 *г* **ВП** гидролизовались в запаянной ампуле с 0,5 *мл* 22%-ной HCl (к-та) 36 час. при 105°. На хроматограмме гидролизата обнаружены **III**, **IV**, **V** и пятно с R_f 0,05. Дезаминирование **II** · HCl проводилось в CH_3COOH действием HNO_2, т. пл. 193,5—196,5°, в-во не дает нингидриновой р-ции, **I** имеет $\lambda_{макс}$ 540 *мμ* ХА полного гидролизата показал присутствие **IV**, **V**, **VI** и **VII**, причем последний давал более интенсивное пятно за счет циклизации δ-окси-α-аминовалериановой к-ты в **VII** в присутствии 20%-ной HCl. **I** из дезаминированного **II** готовился растворением 0,0986 *г* в-ва в смеси 4,8 *мл* 50%-ного спирта, 5 *мл* 4%-ного спирт. р-ра щелочи и нескольких капель спирт. р-ра $CuCl_2$. Общий объем 10 *мл*. Исследовано действие щелочи на **II** в присутствии и в отсутствии Cu, а также кислотный гидролиз (5, 10 и 20%-ные HCl на холоду не гидролизуют **II**).

V. Детально изучены условия регенерации **II** из его **I** в 96 и 50%-ном спиртах. Из 96%-ного спирта регенерируется мономерная «красная» форма **II** (**КII**), $\lambda_{макс}$ 535 *мμ*, из 50%-ного — димерная «фиолетовая» (**ФII**), $\lambda_{макс}$ 570 *мμ*. Мол. вес. **КII**, определенный по Баргеру, 572, при определении по Расту в камфоре происходит димеризация (мол. в. 1160) и образуется **ФII**. На основании этих исследований, а также литературных данных о порядке чередования аминокислот в молекуле **II**, предложены две формы существования **II**: мономерная, содержащая только аминоацильную связь, и димерная, в которой мономеры соединяются при помощи амидинной связи. Регенерация **II** из красного **I** производилась подкислением HCl, выпал **II**, т. пл. 278—280°. **КII** имеет две свободные NH_2-группы, определяемые по Вильштеттеру. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 34534 З. Нудельман

69009. Новый синтез *dl*-γ-оксиорнитина. Толбот, Годри, Берленге (A new synthesis of *dl*-γ-hydroxy-ornithine. Talbot Guy, Gaudry Roger, Berlinguet Louis), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 7, 911—914 (англ.)

106,9 *г* 2,5-дихлоро-4-валеролактона (I) прибавляют к суспензии 262 *г* фталимида калия в 800 *мл* диметилформамида, нагревают 6 час. при 100° и выливают в 4 *л* воды, получают 252 *г* 2,5-дифталимидо-4-валеролактона (II), т. пл. 263° (лед. CH_3COOH). 70 *г* II, 350 *мл* лед. CH_3COOH и 700 *мл* конц. HCl кипятят 24 часа. Отфильтровывают фталевую к-ту, фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, обесцвечивают углем, упаривают и осаждают спиртом моногидрат дихлоргидрата 2,5-диамино-4-валеролактона (III), выход 98%, т. пл. 239° (из водн. сп.). Р-р III фильтруют через сильноосновной анионит Пермутит S-1; из элюата выделить монохлоргидрат III не удалось. Получен монопикрат III, т. пл. 180°. При ионофорезе на бумаге (pH 8,6) III движется к катоду, R_f 0,24 (круговая хроматограмма, пиридин : вода, 4 : 1); R_f 0,1 (фенол). Вместо I можно применять 2,5-дибром-4-валеролактон. В. Степанов

69010. О диастереоизомерах β-оксиглутаминовой кислоты. Акабори, Канэко, Идзуми, Сакураи (β-Hydroxyglutamic Acid の Diastereoisomer について．赤堀四郎，金子武夫，泉美治，櫻井節二），Н

本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. 1954, **75**, № 9, 942—947 (японск.)

Из полученной ранее (РЖХим, 1956, 61682) смеси хлоргидратов β-оксиглутаминовых к-т выделяют хлоргидрат *алло*-изомера (I-основание). Последний получают также из хлоргидрата *трео*-изомера (II-основание). Для этого **II** превращают в диэтиловый эфир (**III**), бензоилируют, и полученный диэтиловый эфир N-бензоил-β-оксиглутаминовой к-ты (**IV**) обрабатывают $SOCl_2$ и гидролизуют HCl (к-той), получают хлоргидрат **II**. *Escherichia coli* разлагает **I** на 83%, а **II** на 31—39% (в пептоно-глюкозной среде и в ацетоне). Приведены R_f хлоргидратов **I** и **II**. **I**, т. пл. 209—210° (из CH_3OH, из хлоргидрата выделяют пиридином); хлоргидрат, т. пл. 193° (из CH_3COOH). **II**, т. пл. 202°; хлоргидрат, т. пл. 194; **III**, т. пл. 173—174° (из сп.), **IV**, т. пл. 93—94° (из петр. эф.). Н. Швецов

69011. Ионы металлов и биологическое действие. Сообщение 35. β-Оксиэтиламиды аминокислот. Шё й ф е л е, П р е й с, Э р л е н м е й е р (Über Aminosäure-β-oxyäthylamide. Metallionen und biologische Wirkung. 35, Mitt. S c h ä u f e l e D., P r i j s B., E r l e n m e y e r H.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1342—1346 (нем.)

С целью получения физиологически активных комплексообразующих в-в синтезированы β-оксиэтиламиды ряда аминокислот. Глицин-β-оксиэтиламид (**I**) получали следующим образом: р-р 21 *г* карбобензокси- (кбз)-глицина в 50 *мл* спирта обрабатывали диазометаном в эфире. Из образовавшегося метилового эфира кбз-глицина (т. кип. 147—151°/0,05—0,09 *мм* 20 *г*) при 2-часовом нагревании (~100°) с 12 *мл* β-оксиэтиламина и сгущении в вакууме получили кбз-глицин-β-оксиэтиламид (**II**), т. пл. 115—116°. Из 10 *г* **II** гидрированием в абс. спирте (400 *мл*) на 5 *г* Pd/C получили **I**, т. пл. 106—108° (из сп.). Аналогично получены: кбз-DL-аланин-β-оксиэтиламид, т. пл. 102—104°; DL-аланин-β-оксиэтиламид, т. пл. 77—78° (из бзл.-петр. эф.); кбз-DL-лейцин-β-оксиэтиламид, т. пл. 93—95° (из сп.-эф.); DL-лейцин-β-оксиэтиламид, т. пл. 68—70° (из бзл.-петр. эф.); кбз-DL-серин-β-оксиэтиламид, т. пл. 125—127° (из метанола-бзл.); DL-серин-β-оксиэтиламид, т. пл. 63—65° (из сп.- эф.); кбз-DL-норлейцин-β-оксиэтиламид, т. пл. 98—103°; DL-норлейцин-β-оксиэтиламид, т. пл. 76—78° (из этилацетата). Сообщение 34 см. РЖХим, 1957, 57294.

Р. Костяновский

69012. Циклопентаналанин и 1-циклопентен-1-аланин — ингибиторные аналоги лейцина и фенилаланина. Р а н д ж а н - П а л, С к и н н е р, Д е н н и с, Ш а й в (Cyclopentanealanine and 1-cyclopentene-1-alanine, inhibitory analogs of leucine and phenylalanine. R a n j a n P a l P r a b h a t, S k i n n e r C h a r l e s G., D e n n i s R o b e r t L., S h i v e W i l l i a m), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 5116-5118 (англ.)

Показано, что циклопентаналанин (**I**) препятствует росту *Streptococcus lactis* 8039 и *Leuconostoc dextranicum* 8086. Лейцин уничтожает это действие при малых конц-иях **I**. Циклопентен-1-аланин (**II**) задерживает рост *L. dextranicum* 8086. Прибавление фенилаланина уничтожает действие **II**. Появление двойной связи в циклопентановом кольце у углеродного атома, соседнего с боковой цепью аланина, превращает соединение из антагониста лейцина в антагонист фенилаланина, вероятно, вследствие изменения пространственной конфигурации. **I** синтезирован конденсацией циклопентилметилбромида (**III**) с ацетаминомалоновым эфиром (**IV**) (или этиловым эфиром ацетаминоциануксусной к-ты (**V**)). **II** — взаимодействием 1-циклопентен-1-метилбромида (**VI**) и **V**. α-Ацетамино-α-циклопентилметилмалоновый эфир (**VII**). К р-ру Na-производного **IV** (1,7 *г* Na в 100 *мл* C_2H_5OH и 16 *г* **IV**) медленно прибавляют 12 *г* **III** в 25 *мл* C_6H_6 и кипятят 20 час. Фильтрат обрабатывают Darco G-60, нейтрализуют (HCl в C_2H_5OH) и сгущают в вакууме. Выход **VII** 30%, т. пл. 55° (из воды). Этиловый эфир α-ацетамино -α- (циклопентилметил)-циануксусной к-ты (**VIII**). К р-ру Na-производного **V** (1,7 *г* Na в 100 *мл* C_2H_5OH и 7,36 *г* **V**) прибавляют 12 *г* **III** за 30 мин., кипятят 24 часа и обрабатывают Darco G-60. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в $CHCl_3$ в смеси с водой. Хлороформный слой сгущают и разбавляют эфиром. Выход **VIII** 2,4 *г*, т. пл. 125° (из водн. сп.). Из фильтрата после упаривания и гидролиза 20%-ным NaOH получают 330 *мг* **I**. N-ацетилциклопентаналанин (**IX**). 1 *г* **VII** гидролизуют 5 *мл* 6 н. NaOH при нагревании 1 час, затем подкисляют конц. HCl, нагревают 20 мин. и фильтруют горячим. Выход **IX** 46%, т. пл. 165—167° (из водн. сп.). **I** получают двумя способами: А. 3,6 *г* **VII** кипятят с 75 *мл* 5 н. HCl до исчезновения слоев, упаривают в вакууме досуха, растворяют в воде и высаживают **I** конц. р-ром NH_4OH до pH 7. Выход **I** 68%, т. пл. 245° (с разл.), R_f 0,64 (в 95%-ном CH_3OH). Б. 1,8 *г* **VIII** кипятят 15 час. с 25 *мл* 3 н. NaOH. Р-р фильтруют, прибавляют конц. HCl до pH 9, снова фильтруют и доводят pH р-ра до 8. Выход **I** 98%. N-карбамилциклопентаналанин (**X**). Растворяют 280 *мг* **I** и 200 *мг* KCN в 20 *мл* воды при нагревании. Р-р охлаждают и прибавляют 0,15 *мл* лед. CH_3COOH (15 мин.) при размешивании. Смесь нагревают на пару 30 мин., охлаждают и подкисляют конц. HCl. Выход **X** 39%, т. пл. 210—211° (разл.; из водн. сп.). 1-циклопентен-1-метанол (**XI**). Р-р 15 *г* 1-циклопентен-1-карбоксальдегида в 50 *мл* CH_3OH по каплям прибавляют 30 мин. при 10° к 1,9 *г* $NaBH_4$ в 100 *мл* CH_3OH при перемешивании. Смесь размешивают еще 30 мин. при ~20° и нагревают на пару 15 мин. Р-р упаривают в вакууме до половины объема, подкисляют HCl и экстрагируют эфиром. Эфирн. р-р фракционируют в вакууме. Выход **XI** 82%, т. кип. 75°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4760. Получение **VI**: К смеси 22,5 *г* **XI** и 7 *мл* абс. пиридина при —40° прибавляют по каплям при перемешивании 12 *мл* PBr_3 (30 мин.). Через 12 час. (~20°) прибавляют при охлаждении воду и экстрагируют петр. эфиром. После удаления р-рителя остаток перегоняют в вакууме. Выход **VI** 76%, т. кип. 59—60°/15 *мм*. Этиловый эфир α-ацетамино-α-(1-циклопентен-1-метил)-циануксусной к-ты (**XII**). 28 *г* **VI** конденсируют с 28 *г* **V** в присутствии C_2H_5ONa (1 *экв*) в 120 *мл* абс. C_2H_5OH. После удаления р-рителя выделяют **XII**. Выход 85%, т. пл. 107° (из воды). Получение **II**: 12 *г* **XII** в 150 *мл* 10%-ного р-ра NaOH нагревают 20 час. и подкисляют HCl до pH 6, выход **II** 81%, т. пл. 245° (из воды; разл.); N-бензоильное производное **II**, т. пл. 140°. Е. Морозова

69013. Некоторые α-аминокислоты, содержащие сульфамидную группировку. Р е й с н е р (Some α-amino acids containing a sulfonamide group. R e i s n e r D a v i d B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 5102—5104 (англ.)

Получен ряд DL-сульфамидо-α-аминокислот, которые рассматриваются как возможные антиметаболиты. Смесь 18,7 *г* β-бензилмеркаптоэтилхлорида, 20 *г* фталимида калия и 80 *мл* диметилформамида при перемешивании нагревают 1 час до 130° и выдерживают еще 1 час при 130°, охлаждают, прибавляют 400 *мл* воды и экстрагируют $CHCl_3$, экстракт промывают 0,2 н. NaOH и водой, упаривают в вакууме, остаток обрабатывают эфиром и C_5H_{12}. Выход N-(β-бензилмеркаптоэтил)-фталимида (**I**) 20,5 *г*, т. пл. 81—82° (из эф.). 18 *г* **I** в 200 *мл* CH_3OH кипятят 1 час с 7,6 *мл* 85%-ного гидразингидрата, прибавляют 100 *мл* воды, отгоняют CH_3OH в вакууме и кипятят еще 30 мин. с 100 *мл* конц. HCl. Охлажд. фильтрат обрабатывают 200 *мл* 40%-ного NaOH и экстрагируют эфиром. Выход β-бензилмеркаптоэтиламина (**II**) 6,1 *г*, т. кип. 100°/0,8 *мм*. В суспензию

25,7 *г* гидантоина гомоцистеина в 300 *мл* воды при перемешивании и охлаждении пропускают 80 мин. Cl_2, жидкость декантируют, осадок промывают 400 *мл* этилацетата, водн. р-р насыщают NaCl и экстрагируют этилацетатом, этилацетатные вытяжки упаривают до 250 *мл* и обрабатывают 400 *мл* C_5H_{12}. Выход 5-(β-хлорсульфонил)-этилгидантоина (**III**) 32,1 *г*, т. пл. 141—142° (из этилацетата; разл.). 19 *г* **III** в 500 *мл* абс. эфира насыщают 45 мин. NH_3 при ~20°, осадок сушат над H_2SO_4 и промывают горячим этилацетатом. Выход 5-(β-аминосульфонил)-этилгидантоина (**IV**) 7,9 *г*, т. пл. 182—183° (из воды). К 4,54 *г* **III** в 250 *мл* абс. эфира при охлаждении и перемешивании прибавляют 4,5 *г* этиламина в 500 *мл* абс. эфира. Выход 5-(β-этиламиносульфонил)-этилгидантоина (**V**) 3,1 *г*, т. пл. 135,5—136° (из сп.). К смеси 4,5 *г* **II**, 3,7 *мл* триэтиламина и 100 *мл* абс. эфира при охлаждении и перемешивании прибавляют 6,1 *г* **III** и оставляют на 12 час. при —20°. Выход 5-(β-(N-бензилмеркаптоэтил)-аминосульфонил) - этилгидантоина 5,2 *г*, т. пл. 125,5—127,5° (из воды). 3,11 *г* **IV**, 4,1 *г* $Ba(OH)_2$ в 50 *мл* воды нагревают в запаянной трубке (160°, 75 мин.), фильтрат обрабатывают 1,4 *г* $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$, фильтруют, упаривают в вакууме досуха и растирают с 3 *мл* воды. Выход γ-сульфамидо-α-аминомасляной к-ты (**VI**) 53,1%, т. пл. 247° (из воды; разл.). Аналогично получают γ-(β-этиламиносульфонил)-α-аминомасляную к-ту из **V** с выходом 81%, т. пл. 226,5—227,5° (разл.), и γ-(β-(N-бензилмеркаптоэтил)-α-аминосульфонил-α-аминомасляную к-ту с выходом 48,4%, т. пл. 218—219° (разл.). **VI** при обработке *n*-нитробензоилхлоридом в щел. среде дает γ-сульфамидо-α-(*n*-нитробензамидо)-масляную к-ту (**VII**), выход 91,4%, т. пл. 188—189° (из этилацетата-C_5H_{12}). При гидрировании **VII** в абс. спирте над 5%-ным Pd/C получают с колич. выходом γ-сульфамидо-α-(*n*-аминобензамидо)-масляную к-ту (**VIII**), т. пл. 133—134° (из водн. сп., в атмосфере N_2). **VIII** является структурным аналогом *n*-аминобензоилглутаминовой к-ты и вызывает задержку роста T_2 *E. coli* и размножения T_2 бактериофага, но не защищает мышей, инфицированных *E. coli*. Глутамин и глутаминовая к-та конкурируют с **VIII**.

В. Степанов

69014. Синтезы гистидилпептидов. Теодоропулос (Synthesis of histidyl peptides. Theodoropoulos Dimitrios), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1550—1551 (англ.)

Методом смешанных ангидридов (АМ) (Boissonas R., Helv. chim acta, 1951, **34**, 847) и азидным методом (АЗМ синтезирован ряд пептидов гистидина. Имидазольное кольцо (ИМ) защищают бензилированием. Из дихлоргидрата метилового эфира гистидина или бензил-L-гистидина и карбобензокси-(КБЗ)-L-фенилаланина синтезируют (АМ) метиловый эфир кбз-L-фенилаланил-ИМ-бензил-L-гистидина (**I**), выход 65—70%. Гидролизом **I** щелочью получают к-ту т. пл. 140—141° (из сп.). Обработкой гидразинмоногидратом (100% избыток) **I** превращают в гидразид (**II**), выход 75%, т. пл. 183—186° (из 80% сп.). АЗМ сочетают **II** с хлоргидратом бензилового эфира L-лейцина (азид экстрагируют этилацетатом) и омылением продукта получают КБЗ-L-фенилаланил-ИМ-бензил-L-гистидил-L-лейцин (**III**), выход 60%, т. пл. 163—165° (из сп.). Из **III** гидрированием на Pd-черни получают трипептид, который кристаллизуют из 40% сп. R_f 0,33 (2-бутанол-HCOOH), $[\alpha]^{24}D + 30,5°$ (*с* 1,08; в CH_3COOH). Аналогично получены: КБЗ-ИМ-бензил-L-гистидин, т. пл. 210—213°; КБЗ-L-лейцил-ИМ-бензил-L-гистидин т. пл. 177—178°; КБЗ-L-фенилаланил-ИМ-бензил-L-гистидил-L-аспарагиновая к-та, т. пл. 193—196° (разл.); тритилглицил-ИМ-бензил-L-гистидин т. пл. 198—201°; глицил-ИМ-бензил-L-гистидил-L-лейцин, R_f 0,17 (2-бутанол-HCOOH).

Р. Костяновский

69015. Синтез пептида структуры, подобной АКТГ. Буассона, Гутман, Валлер, Жакну (Synthesis of a polypeptide with ACTH-like structure. Boissonnas R. A., Guttmann St., Waller J.-P., Jaquenoud P.-A.), Experientia, 1956, **12**, № 11, 446—448 (англ.; рез. нем.)

Синтезирован метиловый эфир серил-тирозил-серил-метионил-глутамил-гистидил - фенилаланил - аргинил-триптофанил-глицил-лизил-пролил-валил - глицил - лизил-лизил-аргинил-аргинил-пролил-валина (**I**). Этот полипептид воспроизводит последовательность первых 20 аминокислот, считая с N-конца природного полипептида — адренокортикотропного гормона (АКТГ). (В данном реф. КБЗ — карбобензокси). В скобках указаны: выход, т-ра плавления и коэф. распределения в системах р-рителей R_{f_1}: метилэтилкетон — пиридин — вода, 65 : 15 : 20, R_{f_2}: изоамиловый спирт — пиридин — вода, 35 : 35 : 30. Все аминокислоты L-конфигурации. КБЗ — аргинин (**II**) конденсировался в диметилформамиде (**III**) с дибромгидратом метилового эфира аргинина при помощи дициклогексилкарбодиимида (**IV**). Полученный с 58% выходом дибромгидрат метилового эфира КБЗ-аргинил-аргинина омылялся до дибромгидрата КБЗ-аргинил-аргинина (98%), который конденсировался с бромгидратом метилового эфира пролил-валина (**V**) при помощи **IV** и трибутиламина (**VI**). Получен дибромгидрат метилового эфира КБЗ-аргинил-аргинил-пролил-валина (57%), действием HBr + + CH_3COOH превращен в трибромгидрат метил. эфира аргинил-аргинил-пролил-валина (**VII**) (74%, R_{f_1} 0,47 и R_{f_2} 0,52). Из хлоргидрата метилового эфира ε-КБЗ-лизина и тритилглицина через смешанный ангидрид в тетрагидрофуране (**VIII**) получен метиловый эфир тритил-глицил-ε-КБЗ-лизина (85%, т. разл. 75°, R_{f_1} 0,79) (**IX**), омылением которого получен тритил-глицил-ε-КБЗ-лизин (85%, т. пл. 110°, R_{f_2} 0,41). Конденсацией последнего с метиловым эфиром ε-КБЗ-лизина в **VIII** при помощи **IV** синтезирован метиловый эфир тритил-глицил-ε-КБЗ-лизил-ε-КБЗ-лизина (R_{f_2} 0,85) и из него тритил-глицил-ε-КБЗ-лизил-ε-КБЗ-лизин (**X**) (79%, т. пл. 80°, R_{f_2} 0,60). **VII** и **X** конденсировались с помощью **IV** в р-ре **III**. Полученный дибромгидрат метилового эфира тритил-глицил-ε-КБЗ-лизил-ε-КБЗ-лизил-аргинил-аргинил-пролил-валина (45%, т. разл. 150°, R_{f_1} 0,64) расщеплялся горячей CH_3COOH до моноацетата дибромгидрата метилового эфира глицил-ε-КБЗ-лизил-ε-КБЗ-лизил-аргинил-аргинил-пролил-валина (98%, т. разл. 133°, R_{f_1} 0,65), который при обработке HBr превращался с 92%-ным выходом в трибромгидрат (**XI**). Из **V** и **IX** при помощи **IV** в **VIII** синтезировали метиловый эфир тритил-глицил-εКБЗ-лизил-пролил-валина (93%, т. разл. 65°, R_{f_2} 0,75), который омылялся до тритил-глицил-ε-КБЗ-лизил-пролил-валина (80%, т. пл. 100°, R_{f_2} 0,65). Последний конденсировался с **XI** при помощи **IV** и **VI** в р-ре **III**. Получен дибромгидрат метилового эфира тритил-глицил-ε-КБЗ-лизил-пролил-валил-глицил-ε-КБЗ-лизил-ε-КБЗ-лизил-аргинил-аргинин-пролил-валина (49%, т. разл. 150°, R_{f_2} 0,62). Из него последовательной обработкой горячей CH_3COOH, ионитом JRA-410 и 3 *экв* HCl получен трихлоргидрат метилового эфира глицил-ε-КБЗ-лизил-пролил-валил-глицил-ε-КБЗ-лизил-ε-КБЗ-лизил-аргинил-аргинил-пролил-валина (82%, т. разл. 175°, R_{f_2} 0,68) (**XII**); **II** и хлоргидрат метилового эфира триптофана с **IV** в р-ре **III** дают хлоргидрат метилового эфира КБЗ-аргинил-триптофана (84%, R_{f_1} 0,55), который при действии HBr + CH_3COOH превращается в дибромгидрат метилового эфира аргинил-триптофана (**XIII**) (91%, т. разл. 240°, R_{f_1} 0,55). Азид-КБЗ-гистидина с

метиловым эфиром фенилаланина образуют метиловый эфир КБЗ-гистидил-фенилаланина (82%, т. пл. 108°, R_{f_1} 0,75), который превращается с помощью HBr-CH_3COOH в дибромгидрат метилового эфира гистидил-фенилаланина (98%, т. пл. 140°, R_{f_1} 0,75). Последний подвергается тритилированию, получается метиловый эфир дитритилгистидил-фенилаланина (91%, т. пл. 70°), омыление которого дает дитритилгистидил-фенилаланин (**XIV**) (90%, т. пл. 120°, R_{f_1} 0,37). Конденсация **XIV** и **XIII** с помощью **IV** и **VI** в р-ре **III** приводит к бромгидрату метилового эфира дитритилгистидил-фенилаланил-аргинил-триптофана (89%, т. пл. 185°, R_{f_1} 0,67) омылением которого получается дитритилгистидил-фенилаланил-аргинил-триптофан (**XV**) (88%, т. пл. 228°, R_{f_1} 0,48). **XV** конденсирован с **XII** с помощью **IV** в р-ре **III**, при этом получен трихлоргидрат метилового эфира дитритилгистидил-фенилаланил-аргинил-триптофанил-глицил-ε-КБЗ-лизил-пролил-валил-глицил-ε-КБЗ-лизил-ε-КБЗ-лизил-аргинил-аргинил-пролил-валина (**XVI**) (73%, т. пл. 200°, R_{f_1} 0,65). После обработки **XVI** горячей CH_3COOH, а затем HCl получен пентахлоргидрат метилового эфира гистидил-фенилаланил-аргинил-триптофанил-глицил-ε-КБЗ-лизил-пролил-валил-глицил-ε-КБЗ-лизил-ε-КБЗ-лизил-аргинил-аргинил-пролил-валина (**XVII**) (89%, т. разл. 220°, R_{f_1} 0,65). Фталил-метионин конденсируется с триэтиламмониевой солью γ-бензилглутаминовой к-ты в присутствии **IV** в фталилметионил-γ-бензилглутаминовую к-ту (**XVIII**). С гидразином **XVIII** дает хлоргидрат метионил-γ-бензилглутаминовой к-ты (26%, R_{f_1} 0,63) (**XIX**). Из КБЗ-тирозина и метилового эфира серина в $CHCl_3$ в присутствии **IV** получен метиловый эфир КБЗ-тирозил-серина (70%, т. пл. 151°, R_{f_1} 0,90), при действии на него $HBr + CH_3COOH$ получен бромгидрат метилового эфира тирозил-серина (**XX**), Из **XX** и КБЗ-серина в присутствии **IV** и **VI** в **III** получен метиловый эфир КБЗ-серил-тирозил-серина (**XXI**) (75%, т. пл. 165°, R_{f_1} 0,95), **XXI** превращен в гидразид (68%, т. пл. 230°). Соответствующий азид в р-ре **III** с триэтиламмониевой солью **XIX** дает КБЗ-серил-тирозил-серил-метионил-γ-бензилглутаминовую к-ту (**XXII**) (65%, т. разл. 150°, R_{f_1} 0,60). **XXII** и **XVII** в р-ре **III** в присутствии **IV** и **VI** превращается в хлоргидрат метилового эфира КБЗ-серил-тирозил-серил-метионил-γ-бензилглутамил-гистидил-фенилаланил-аргинил-триптофанил-глицил-ε-КБЗ-лизил-пролил валил-глицил-ε КБЗ-лизил-ε-КБЗ-лизил-аргинил-аргинил-пролил-валина (77%, т. разл. 200°). Хроматограмма гидролизата соответствует синтетич. смеси аминокислот. КБЗ-группы сняты HBr в смеси уксусной к-ты и метилэтилтиоэфира, остаток после упаривания в вакууме растворен в воде и **I** осажден из водн. р-ра при pH~6. В. С.

69016. Полипептиды. X. Конфигурационный и стереохимический эффекты в полимеризации N-карбоксиангидридов, инициируемой аминами. Доти, Лундберг (Polypeptides. X. Configurational and stereochemical effects in the amine-initiated polymerization of N-carboxyanhydrides. Doty Paul, Lundberg R. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 18, 4810—4812 (англ.)

Изучалась кинетика полимеризации N-карбоксиангидрида γ-бензилового эфира L-глутаминовой к-ты (L-**I**) в диоксане при 25°; в качестве инициирующего агента применялся гексиламин (**II**). Скорость полимеризации измерялась по выделению CO_2. При отношении L-**I**/**II**, равном 20 и 40, наблюдается скачкообразное увеличение скорости р-ции, которое происходит тогда, когда степень полимеризации *n* L-**I** достигает ~8. Авторы объясняют это образованием устойчивой спиралевидной конфигурации. Ввиду того, что при *n* > 8 полимер растет значительно быстрее, получающийся поли-γ-бензил-L-глутамат (L-**III**) представляет смесь полимеров с сильно различающимися мол. весами. Полимеризация D, L-**I** протекает аналогично, но с меньшей скоростью. При полимеризации L-**I**, инициируемой L-**III**, увеличивается вращение плоскости полимеризации вправо. Этот же эффект наблюдается при полимеризации D,L-**I**, инициируемой L-**III**. Если L-**III** является инициатором полимеризации D-**I**, то оптич. активность смеси вначале возрастает во времени, затем начинает убывать, проходит через нуль и принимает отрицательное значение. Это объясняют тем, что первые молекулы D-**I**, присоединяясь к L-**III**, продолжают спираль, характерную для L-**III**. Затем эта конфигурация становится неустойчивой, и последующие остатки D-**I** укладываются по спирали, являющейся зеркальным отражением спирали L-**III**. Смена типов спирали приводит к задержке реакции. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 41283. В. Степанов

69017. Синтетические амфотерные полипептиды. I. Синтез и свойства линейных амфотерных полипептидов. Юки, Сакакибара, Тани (Synthetic amphoteric polypeptide. I. Syntheses and some properties of linear amphoteric polypeptides. Yuki Heimei, Sakakibara Shumpei, Tani Hisaya), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 6, 654—660 (англ.)

Сополимеризацией соответствующих карбоксиангидридов с последующим восстановлением иодидом фосфония синтезированы два амфотерных линейных полипептида, состоящих из D,L-глутаминовой к-ты, D,L-лизина и D,L-фенилаланина (в соотношениях 1 : 1 : 3) (**I**) и L-глутаминовой к-ты, L-лизина и L-лейцина (в соотношениях 1 : 1 : 1,9) (**II**). Изучены свойства **I** и **II**, измерены оптич. активность и зависимость вязкости р-ров **I** и **II** от pH. Лучшим р-рителем для сополимеризации является хлорбензол. **I** и **II** выделяли из их HJ-солей количественно триэтиламином. Использование для этой цели диализа оказалось неудобным, так как полимеры делились на 2 одинаковые по составу части: растворимую и нерастворимую в воде. **I** и **II** растворяются в разб. щелочах и минер. к-тах, но нерастворимы в интервале pH: для **I** 4—10,8; для **II** 4,5—10,2. Изучение вязкости р-ров показало, что (в пределах 1% р-ра) при 25° наблюдается линейная зависимость вязкости от конц-ии; вязкость возрастает постепенно при изменении pH в сторону изоэлектрич. точки и она относительно выше в кислой области, чем в щел. 30 *г* D,L-глутаминовой к-ты нагревают до 95° 0,5 часа с 30 *мл* конц. HCl, 12 *мл* воды и 300 *мл* бензилового спирта. Р-р нейтрализуют 30 *г* $NaHCO_3$ и выделяют γ-бензиловый эфир D,L-глутаминовой к-ты (**III**) добавлением 500 *мл* эфира, выход **III** 54%, т. пл. 163—163,5°. Аналогично получают γ-бензиловый эфир L-глутаминовой к-ты (**IV**) выход 53%, т. пл. 173° (из воды), $[\alpha]^{17}D$ 20,7° (*c* 6,76; лед. CH_3COOH). В суспензию 13 *г* **III** в 260 *мл* диоксана пропускают $COCl_2$ 1 час, избыток $COCl_2$ выдувают воздухом, р-р упаривают (40—50°), остаток растворяют в этилацетате и высаживают ангидрид γ-бензилового эфира N-карбокси-D,L-глутаминовой к-ты (**V**) петр. эфиром, выход **V** 77%, т. пл. 70—83°. **V** получают в виде смеси двух кристаллографич. модификаций с т. пл. 70—71° и 83—85°. Так же получают из **IV** ангидрид γ-бензилового эфира N-карбокси-L-глутаминовой к-ты (**VI**), выход 95%, т. пл. 93,5—94,5° (из этилацетата и петр. эф.), $[\alpha]^{29}D$ — 17,0° (*c* 3,65; этилацетат), а из L-лейцина — ангидрид N-карбокси-L-лейцина (**VII**), выход 80%, т. пл. 76,5—77,5° (из этилацетата и петр. эф.), $[\alpha^{11}]D$ — —42,2° (*c* 0,95; в C_6H_6). Ангидрид α-N-карбокси-ε-N-карбобензокси-D,L-лизина (**VIII**) (выход 27%, т. пл. 103°) и ангидрид N-карбокси-D,L-фенилаланина (**IX**) (выход 72%, т. пл. 123°) получают при обработке соответствующей N-карбобензоксиаминокислоты $SOCl_2$. Встряхиванием р-ра 15 *г* N, N′-дикарбобензокси-L-лизина в 20 *мл* диоксана и 30 *мл* эфира с 8,8 *г* PCl_5 (0°, 0,5 часа) по-

лучают ангидрид α-N-карбокси-ε-N-карбобензокси-L-лизина (X), выход 80%, т. пл. 100° (из этилацетата и петр. эф.), $[\alpha]^{19}D$ — 24,1° (*c* 6,22; в этилацетате). Для сополимеризации нагревают смесь **V** и **VIII** (по 1,57 ммоля) и **IX** (4,71 ммоля) 60 час. при 70° в нитробензоле, этиловом эфире фенилуксусной к-ты или в бензоле. Полимер (**XI**) осаждают петр. эфиром и переосаждают из тетрагидрофурана петр. эфиром и эфиром, выход колич. 4 *г* **XI** нагревают в 100 *мл* лед. CH_3COOH до растворения, добавляют порциями 6 *г* йодида фосфония за 4,5 часа при 60—70° в токе H_2. Осадок отделяют декантацией и промывают сухим эфиром. Йодгидрат **I** переосаждают из абс. спирта и эфира. Выход йодгидрата **I** 95%. Для сополимеризации нагревают смесь **VI** и **X** (по 0,01 моля) и **VII** (0,019 моля) в 100 *мл* хлорбензола или 8 час. при 80°, или 135 час. при 60°. Полимер (**XII**) осаждают эфиром и петр. эфиром и переосаждают из ацетона и из петр. эфира. Выход **XII** 99%. Йодгидрат **II** из **XII** получают как описано для **I** (2 *г* **XII**, 75 *мл* CH_3COOH, 4,2 *г* йодида фосфония). Выход **II**·HJ 96%. Для получения **II** к р-ру 1,4 *г* йодгидрата в 15 *мл* CH_3OH добавляют 0,75 *г* триэтиламина. Выход **I** 94%. Е. Чаман

69018. Структура и функции нуклеиновых кислот. Тодд (Nucleic acid structure and function. Todd Alexander), Advancement Sci., 1955, **12**, № 46, 157—164 (англ.)

Доклад на ежегодном собрании Британского об-ва развития науки (см. РЖХим, 1957, 48141). Е. Чаман

69019. Цитидиндифосфат рибита из *Lactobacillus arabinosus*. Баддили, Бьюкенен, Карс, Матайас (Cytidine diphosphate ribitol from Lactobacillus arabinosus. Baddiley J., Buchanan J. G., Carss B., Mathias A. P.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4583—4588 (англ.)

Второй цитозиновый нуклеотид, выделенный из *Lactobacillus arabinosus* (см. РЖХим, 1957, 48143), идентифицирован как P^1-цитидин-5′-P^2-рибито-1-пирофосфат (I). При нагревании I с 1 н. HCl (100°, 15 мин.) образуется цитидин-5′-фосфат (II), рибито-1-фосфат

NH₂ … OH HO … $CH_2O-P(O)(OH)-P(O)(OH)-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ I

(**III**), H_3PO_4 и небольшие кол-ва «ангидрорибита» (**IV**) и других в-в. Структура **III**, образующегося также при энзиматич. гидролизе **I**, установлена сравнением с синтетич. препаратом, энзиматич. дефосфорилированием до рибита (**V**), поведением при кислотном гидролизе и окислением $NaJO_4$. При нагревании **I** с водн. р-ром NH_3 (*d* 0,88; 100°, 30 мин.) образуется **II** и циклич. рибито-1 : 2-фосфат (**VI**). Структура **VI** доказана сравнением с синтетич. препаратом и поведением при кислотном гидролизе. Под действием яда *Crotalus atrox* (16 час., 37°, pH 9, 1%-ный р-р яда) **I** расщепляется до цитидина, **III** и H_3PO_4. Разработан специфич. микрометод, позволяющий отличать **V** от других пентитов, основанный на легком превращении **V** в **IV**. Для **I** — **VI** приводятся *Rf* в различных системах. К р-ру 180 *мг* D-рибозо-5-фосфата в 4 *мл* воды добавляют 23 *мг* $NaBH_4$ в 2 *мл* воды, через 12 час. добавляют 0,3 *мл* CH_3COOH и затем разб. р-р NH_3 до pH 8—9. Р-р разбавляют до 20 *мл* и пропускают через небольшое кол-во Амберлита IRA-400 (ацетатная форма), промывают водой, элюируют 1 н. р-ром CH_3COONH_4 (30 *мл*). Катионы удаляют добавлением избытка Дауэкс-50 (H+-форма), элюат упаривают в вакууме (< 25°) досуха с добавлением воды и затем абс. CH_3OH (4 × 25 *мл*). Остаток растворяют в 3 *мл* воды, добавляют небольшой избыток 0,1 н. р-ра $Ba(OH)_2$ и кусочек твердой CO_2, упаривают в вакууме и добавляют равный объем C_2H_5OH. Ва-соль **III** очищают осаждением из воды этиловым спиртом. Р-р 35 *мг* Ва-соли **III** в 1,5 *мл* воды пропускают через небольшое кол-во Дауэкс-50 (H+-форма), элюат высушивают вымораживанием. Остаток, после высушивания над P_2O_5 в вакууме, встряхивают с 1 *мл* $(CF_3CO)_2O$ (20°, 1 час), упаривают в вакууме досуха, растворяют в 1 *мл* воды, 1 *мл* р-ра NH_3 (*d* 0,88). Хроматографированием на бумаге (*н*-C_3H_7OH — водн. р-р NH_3 (*d* 0,88) — вода (6 : 3 : 1)) и электрофоретически установлено, что основным продуктом р-ции является **VI**. З. Шабарова

69020. Исследования в ряду сфинголипидов. VII. Конфигурация α-окси-*н*-гексакозановой кислоты из цереброзина дрожжей. Проштеник (Studies in the sphingolipids series. VII. The configuration of α-hydroxy-*n*-hexacosanoic acid of yeast cerebrin. Proštenik M.), Croat. chem. acta, 1956, **28**, № 4, 287—289 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Сравнением мол. вращения функциональных производных α-окси-*н*-гексакозановой к-ты (I), выделенной из церебрина дрожжей, с мол. вращением соответствующих производных D-α-оксикислот (D-миндальной, D-гексагидроминдальной, D-молочной, D-α-окси-*н*-тетракозановой) показано, что **I** имеет D-конфигурацию. Метиловый эфир **I** (**II**) получен 6-часовым кипячением **I** с насыщ. р-ром HCl в CH_3OH, т. кип. 200—202°/0,2 *мм*, т. пл. 69—70°, $[\alpha]^{24}D$ +1,91 (*c* 6,8; пиридин). Этиловый эфир **I**, т. кип. 200—205°/0,2 *мм*, т. пл. 72—73°, $[\alpha]^{26}D$ + +2,65 (*c* 6,8; пиридин). Р-р 2 *г* **II** в 20 *мл* абс. CH_3OH насыщают при 0° сухим NH_3. Через 48 час. при ~20° отфильтровывают осадок амида **I**, т. пл. 125° (из CH_3OH), $[\alpha]^{34}D$ +6,12 (*c* 1; пиридин). 6,2 *г* **II** кипятят 24 часа с 6 *г* Ag_2O и 20 *мл* CH_3J, разбавляют эфиром, упариванием фильтрата выделяют метиловый эфир α-метокси-*н*-гексакозановой к-ты (**III**), выход 5,3 *г*, т. кип. 201—203°/0,15 *мм*, т. пл. 65—66°, $[\alpha]^{23}D$ +11° (*c* 5; пиридин). 5 *г* **III** кипятят 1 час с 50 *мл* 2 н. спирт. р-ра KOH, выливают в 500 *мл* 1 н. H_2SO_4 и экстрагируют эфиром α-метокси-*н*-гексакозановую к-ту, выход 3,7 *г*, т. пл. 98—100° (из ацетона). Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 44731. С. Аваева

69021. Свойства и получение препаратов «вещества стенки кишечника». Фогт (Eigenschaften und Gewinnung von Darmstoffpräparaten. Vogt Walther), Arch. exptl. Pathol. und Pharmakol., 1955, **227**, № 3, 224—233 (нем.)

Из тканей кишечника лошадей и крупного рогатого скота выделен препарат в-ва (I), вызывающего возбуждение гладкой мускулатуры изолированного кишечника кролика при разбавлении в 10^8 раз (см. РЖХимБх, 1955, 1358). Водн. суспензию тканей кипятят, р-р извлекают бутанолом (Б), очищают противоточным распределением — сначала в системе Б — C_6H_6 — CH_3OH — 0,06 *M* фосфатный буфер, pH 5,6 (21 : 42 : 35 : 35), затем в системе метилэтилкетон (МЭК) — фосфатный буфер pH 6,2 (1 : 1), хроматографией на бумажном порошке из CH_3OH с вымыванием смесью МЭК — вода — диэтиламин (28 : 1 : 1) и хроматографией на бумаге (восходящий ток, р-ритель та же смесь, но при соотношении 60 : 26 : 3), R_f 0,4—0,45. **I** устойчив при хранении или кипячении в нейтр. и щел. водн. р-рах, разрушается при кипячении с 0,1 н. HCl за 10 мин., не разрушается трипсином, химотрипсином, кровью, вытяжками тканей, мгновенно разрушается $KMnO_4$ в кислом р-ре и J, адсорбируется на анионитах, вымывается из них 0,2 н. NaOH, осаждается солями Pb, Hg, Ag. При ионофорезе на бумаге, при pH 6,65 передвигается к аноду, при pH 2,0—2,88 не передвигается. Приведены данные хроматографии **I** на бумаге с различными р-рителями. **I** не содержит ни

фенольных, ни NH_2-групп и не является полипептидом. По-видимому, I является органич. к-той. В. Некрасов

69022. Летучие вещества, образующиеся при разложении перекисей метиловых эфиров сильно ненасыщенных кислот. Тояма, Судзуки (高度不飽和酸メチルエステル過酸化物の分解による揮發性物質について．外山修之，鈴木克人），工業化學雜誌，Kōrё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 1, 52—54 (японск.)

Две фракции метилового эфира сильно ненасыщ. к-ты, выделяемой из масла сардин, окисляли при т-ре ~20° воздухом, и продукт длительное время разлагали при 90—100° в токе N_2 (скорость 10 *л/час*). Выделяющиеся и содержащиеся в токе N_2 летучие в-ва улавливали р-рами Na_2CO_3, 2,4-динитрофенилгидразина и $NaHSO_3$ и исследовали хим. путем и путем изучения спектров поглощения. Найдены HCOOH, CH_3-COOH, C_2H_5COOH, C_3H_7CHO, *н*-гексаналь, кротоновый альдегид, пентаналь-2 и гексаналь-2.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 5, 3221. Katsuya Iouye

69023. Строение ланцеолатина С и ланцеолатина В. Рангасвами, Састри (Constitution of lanceolatin C and lanceolatin B. Rangaswami S., Sastry R. V. Rama), Current Sci., 1955, 24, № 1, 13 (англ.)

Исследование выделенных ранее из коры *Tephrosia lanceolata* кристаллич. ланцеолатинов В (I) и С (II) (РЖХим, 1954, 21725 и 1954, 39580) показало, что при щел. деструкции II дает бензойную и *о*-метилкараневую к-ты и ацетофенон. Бензойная к-та образуется также при действии $KMnO_4$ в нейтр. среде. Установлено, что II является *о*-метилкараноилбензоилметаном и идентичен понгамолу, для которого установлено то же строение .(РЖХим, 1956, 43333). I дает при щел. деструкции бензойную и караневую к-ты, 4-окси-5-ацетилкумарон, ацетофенон и караноилбензоилметан; при деметилировании II бромом в лед. CH_3COOH образуется I. Авторы считают, что I является фуран-(2′,3′-7,8)-флавоном. Р. Топштейн

69024. Строение самидина, дигидросамидина и виснадина. Смит, Хосанский, Байуотер (Constitution of samidin, dihydrosamidin and visnadin. Smith Eric, Hosansky Norman, Bywater W. G.), Chemistry and Industry, 1956, № 27, 718—719 (англ.)

Предложены структурные ф-лы для самидина (I), дигидросамидина (II) и виснадина (III), выделенных из *Ammi visnaga* L. (Smit E. и др., Science, 1952, 115, 520). С горячим спирт. р-ром щелочи образуют соответственно 2,2-диметилакриловую к-ту (IV), *изо*-C_4H_9COOH и *l*-$C_2H_5CH(CH_3)COOH$, а также CH_3COOH и в-во $C_{14}H_{13}O_4(OC_2H_5)$ (V), по-видимому, идентичное с этилкеллактоном (РЖХим, 1954, 30670). Щел. гидролизом I в водн. р-ре получен диол $C_{14}H_{14}O_5$ (VI), т. пл.

I R = $COCH_3$, R′ = $COCH=C(CH_3)_2$
III R = $COCH_3$, R′ = $COCH(CH_3)_2C_2H_5$;
VI R = R′ = H.

$(CH_3)_2C$ R′O OR

180—182°, $[\alpha]^{25} D$ +13°, а в спирт. р-ре (~20°) эфир V с IV, т. пл. 91—93°, $[\alpha]^{25} D$ +99°. При действии HJ (к-ты) V превращается в VI. Сплавлением I со щелочью получена 3-метил-β-резорциловая к-та. УФ-спектры I и дигидроксантотоксина близки (приведены данные). Н. Соломоник

69025. Строение порфириловой кислоты. Эрдтман, Вахтмейстер. (The structure of porphyrilic acid. Erdtman H., Wachtmeister C. A.), Chemistry and Industry, 1956, № 36, 960 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 39582.

69026. Изучение химического состава растений различных видов *Coix* III. Синтез коиксола и родственных ему соединений. Кояма, Ямато, Кубота (じゅずだま屬植物成分の研究．第3報．Coixol及び關連化合物の合成．小山鷹二，大和正利，久保田和彦)，藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 9, 1002—1005 (японск.; рез. англ.)

Коиксол (6-метоксибензоксазолон) (I) синтезировали из 5-метокси-2-аминофенола (II) или хлористоводородного II путем: 1) пиролиза фенилмочевинного производного, 2) пиролиза фенилуретанового производного, 3) сочетания с фосгеном, 4) последовательного получения 6-метокси-2-тиобензоксазола, т. пл. 173,5—174, 6-метокси-2-хлорбензоксазола, т. пл. 63—65°, и гидролиза последнего. Сплавлением соответствующего хлоргидрата аминофенола с мочевиной синтезировали: 4-метоксибензоксазолон, т. пл. 194—195°; ацетат, т. пл. 122—124°, бензоат, т. пл. 142; этоксикарбонильное производное (ЭК), т. пл. 60°; 5-метоксибензоксазолон, т. пл. 169—170°; ацетат, т. пл. 101—102°; бензоат, т. пл. 135°; этоксикарбонильное производное, т. пл. 82—83°; 7-метоксибензоксазолон, т. пл. 148—150°; ацетат, т. пл. 119—122°; бензоат, т. пл. 187—188°; ЭК производное с т. пл. 114—115,5°. Получены ацетат I с т. пл. 147,5°, бензоат I с т. пл. 162—162,5° и ЭК производное I с т. пл. 107°. Приводятся ИК-спектры I и его аналогов, характеризующиеся сильным поглощением при 5,65 μ. Сообщение II см. РЖХимБх, 1957, 3901. М. Запрометов

См. также: Стероиды 69999—70003. Антибиотики 68191, 70006—70008. Аминокислоты 68943. Др. природн. в-ва 68148, 70236, 70260. Строение: левана 23415Бх, инсулина 23329Бх. Механизм р-ции переаминирования 23236Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Г. С. Колесников, Ю. С. Липатов*

69027. Международный симпозиум по макромолекулярной химии в Израиле. Вихтерле (Mezinárodní symposium makromolekulární chemie v Izraeli. Wichterle Otto), Věst. ČSAV, 1956, 65, № 9-10, 585 (чешск.)

69028. Инфракрасный анализ полимеров. Саломон (De infrarood-analyse van polymeren. Salomon G.), Plastica, 1956, 9, № 7, 396—399 (гол.; рез. англ., франц., нем.)

Популярное изложение. Х. Багдасарьян

69029. Структура шелка яйцевых пачек *Chrysopa*. Паркер, Рудалл (Stryсture of the silk of chrysopa egg — stalks. Parker K. D., Rudall K. M.), Nature, 1957, 179, № 4566, 905—906 (англ.)

Рентгенографически исследованы яйцевые пачки (ЯП) мушки *Chrysopa*, представляющие собой тонкие положительно двулучепреломляющие волокна толщиной 15—20 μ и длиной ~1 *см*. Рентгенограммы и ИК-спектры поглощения выявляют поперечную β-конфигурацию (полипептидные цепочки перпендикуляр-

ны оси волокна), сходную с той, которая возникает при термич. сокращении миозина или фибрина. На рентгенограммах нерастянутых ЯП наблюдаются резкие рефлексы типа $h00$, $h0l$ и $00l$, тогда как все рефлексы с $k \neq 0$ более размыты. При растяжении ЯП в воде (в 5—6 раз) двулучепреломление усиливается, а цепочки переупаковываются в параллельную β-конфигурацию, т. е. ориентируются параллельно оси волокна. Свежие ЯП растягиваются лучше, так как при длительном хранении волокна становятся хрупкими. Смена конфигураций при растяжении носит характер скорее внутримолекулярного перехода, нежели переориентации полимолекулярных мицелл. Измерения поглощения в поляризованном ИК-свете подтвердили рентгенографич. данные. С. Френкель

69030. Цепная макромолекула в гидродинамическом поле. Общая теория. Динамооптические свойства. Серф (La macromolécule en chaîne dans un champ hydrodynamique. Théorie générale. Propriétés dynamooptiques. Cerf Roger), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 125—150 (франц.; рез. нем., англ.)

Развита общая теория гидродинамич. поведения р-ров макромолекул на основе модели цепной молекулы, состоящей из N гауссовых субмолекул. Считается, что трение молекулы о жидкость локализовано в точках соединений субмолекул. Теория учитывает как внутреннюю вязкость макромолекул, так и гидродинамич. взаимодействие между субмолекулами. Общая теория применяется для изучения динамооптич. свойств бесконечно разб. монодисперсного р-ра, находящегося в потоке с постоянным градиентом скорости G. Отношение константы Максвелла к характеристич. вязкости $[\eta]$ не зависит от мол. веса для полимер-гомологич. ряда. Получено общее выражение, применимое для любых значений внутренней вязкости η_i, начальной кривизны $\operatorname{tg}\alpha$ кривой зависимости угла гашения от G. Найдено выражение для $\operatorname{tg}\alpha$ для двух предельных случаев: $\eta_i \ll \eta_0$ и $\eta_i \gg \eta_0$ (η_0 — вязкость р-рителя). Общая форма кривой $\operatorname{tg}\alpha$ как функции η_0 совпадает с аналогичной кривой, полученной из теории упругих сфер (Cerf R., C. r. Acad. sci., 1948, **227**, 1221, 1352; J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1951, **48**, 59). Вид этой кривой позволяет различить эффекты ориентации и деформации макромолекул в потоке. Теория удовлетворительно согласуется с эксперим. данными по динамич. двойному лучепреломлению р-ра полистирола (мол. в. $2 \cdot 10^5$) и дезоксирибонуклеиновой к-ты (мол. в. $6 \cdot 10^6$). Получено ур-ние, выражающее зависимость $[\eta]$ от G. Таким образом, настоящая теория смогла описать 2 явления, которые раньше объяснялись двумя различными теориями: теорией упругих сфер — поведение угла гашения как функции η_0 — и теорией упругой гантели — поведение величины динамич. двойного лучепреломления. С. Котляр

69031. О форме и размерах молекул хондроитинсерной кислоты в растворе. Бернарди (Sur la forme et les dimensions de l'acide chondroïtine-sulfurique en solution. Bernardi Georges), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 14, 1918—1920 (франц.)

Критикуются работы (РЖХим, 1954, 16133; 1955, 13751; РЖХимБх, 1957, 6997), в которых на основании изучения вязкости и двойного лучепреломления р-ров хондроитинсерной к-ты (I) делается вывод, что молекулы I в р-ре имеют форму статистич. клубка. Автор показывает, что результаты цитированных работ так же хорошо могут быть объяснены, исходя из палочкообразной формы молекул I. О. Птицын

69032. Теория разбавленных растворов высокополимеров (модель жемчужного ожерелья). Исихара, Коями (Theory of dilute high — polymer solutions (the pearl necklace model). Isihara A., Koyama R.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 712—716 (англ.)

Получено выражение для второго вириального коэф. A на основании теории, аналогичной теориям Флори — Кригбаума и Гримлея, но более детально учитывающей взаимодействие сегментов цепи. Ур-ние для A_2 находится в соответствии с экспериментально найденной зависимостью A_2 от мол. веса $A_2 = cM^{-\alpha}$, причем теоретич. значение α в обычно исследуемой области мол. весов близко к среднему эксперим. значению $\alpha \approx 0{,}23$. И. Поддубный

69033. Седиментационное равновесие гибких цепных молекул. Манделкерн, Вильямс, Уэйсберг (Sedimentation equilibrium of flexible chain molecules. Mandelkern L., Williams L. C., Weissberg S. G.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 3, 271—279 (англ.)

Рассмотрена термодинамич. теория седиментационного равновесия р-ров полимеров. В идельном р-рителе (в θ-точке) из распределения полимера в седиментационном поле может быть вычислен средневавешенный мол. вес M_w для любых полидисперсных систем. В неидеальном р-рителе M_w может быть определен только для монодисперсных образцов, причем его определение требует весьма точного знания градиента конц-ии полимера в седиментационнном поле, а также знания большого числа вириальных коэффициентов. Для полидисперсных систем определение M_w в неидеальном р-рителе этим методом невозможно. Исследованы р-ры 4 фракций полиизобутилена (I) в *н*-гептаноате (II) при т-ре 34° (θ-точка) и в изооктане (III), являющемся хорошим р-рителем для I. M_w, определенные в II при различных конц-иях c I, хорошо согласуются между собой. В III кажущийся мол. вес зависит от c, и для получения истинного значения M_w необходима экстраполяция к $c = 0$. Результат такой экстраполяции для высокомолекулярных фракций ($M_w \approx 5 \cdot 10^5$) отличается от значения M_w, определенного в II, на 25%; для низкомолекулярных фракций ($M_w \approx 1 \cdot 10^5$) различия меньше. Таким образом, существующий метод определения M_w по седиментационному равновесию в неидеальных р-рителях справедлив только для низких мол. весов. О. Птицын

69034. Влияние компонентов системы на разделение фаз в смеси полимер — полимер — растворитель. Керн (Component effects in phase separation of polymer — polymer — solvent systems. Kern R. J.), J. Polymer Sci., 1956, **21**, № 97, 19—25 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассмотрена фазовая диаграмма для тройной системы полистирол — поли-*р*-хлорстирол — бензол в области малых конц-ий. Максимум кривой соответствует наиболее разб. р-ру, обнаруживающему разделение фаз, и наблюдается при практически равных объемных долях полимеров; такая точка обозначается как порог конц-ий. Последний был определен для полистирола и полиметилметакрилата в различных р-рителях; показано, что между плотностью когезионной энергии и растворяющей способностью р-рителя существует лишь очень приближенная связь. Разделение фаз изучалось также для различных пар полистирола и его производных в бензоле и хлороформе. Из данных по разделению фаз обнаружены изменения в степени растянутости полимерной цепи и сольватации как функции т-ры. И. Поддубный

69035. Отклонения от беспорядочного смешения в системе полимер — жидкость. Бут, Ги, Вильямсон (Departures from random mixing in polymer-liquid systems. Booth C., Gee G., Williamson

G. R.), J. Polymer Sci., 1957, 23, № 103, 3—8, Discuss., 7—8 (англ.; рез. франц., нем.)

Определено давление паров при 25 и 50° для системы натуральный каучук — этилацетат, в которой изменением объема при смешении можно пренебречь. Показано, что существующие статистич. теории не могут количественно объяснить получаемые значения энтропии смешения; расхождения приписываются отклонениям от беспорядочного смешения по мере насыщения каучука этилацетатом. И. Поддубный

69036. **Взаимодействие производных целлюлозы с растворителем. Мур** (Interaction of cellulose derivatives with solvent. Moore W. R.), Chem. Age, 1956, 301—305 (англ.)

Путем изучения смесей р-ритель-осадитель состава, соответствующего точке осаждения полимера, может быть определен так называемый «параметр растворимости» полимера δ_2, связанный с термодинамич. параметром χ ур-нием $\chi = \chi_S + V_m(\delta_m - \delta_2)^2 / RT$, где χ_S — энтропийная составляющая χ, принимаемая приближенно одинаковой для всех систем, V_m и δ_m — соответственно мол. объем и уд. когезия смеси; в точке осаждения $\chi = 0{,}5$. Значения δ_2 для нитрата и ацетата целлюлозы и этилцеллюлозы рассчитаны по δ_m смесей соответствующего состава различных кетонов, ацетатов и ряда других р-рителей с гексаном, толуолом и этиловым спиртом. Расхождения в полученных значениях δ_2 объясняются различной сольватацией полимера. Проведено сравнение методов определения растворяющей способности р-рителей. Показано, что для замещенной целлюлозы не существует прямой связи между величиной χ и значениями параметров, определяемых из вискозиметрич. измерений (k' и $[\eta]$). И. Поддубный

69037. **Исследование взаимодействия между растворителем и макромолекулами посредством измерения статической диэлектрической постоянной разбавленных растворов высокополимеров. Мандель** (Étude de l'interaction solvant-macromolécule par la constante diélectrique statique des solutions diluées de hauts polymères. Mandel M.), J. Polymer Sci., 1957, 23, № 103, 241—245 (франц.; рез. нем., англ.)

Изучены изменения диэлектрич. постоянной в зависимости от т-ры для 2%-ного р-ра полибутилметакрилата в толуоле. К разб. р-рам полярных полимеров в полярном р-рителе применена модель, аналогичная предложенной Фролихом для чистых жидкостей. Если деформационная поляризация может быть определена макроскопич. путем посредством измерения показателя преломления р-ра, то в первом приближении можно найти фактор корреляции и выяснить существует ли связь между ними для различных систем. Метод применим как при выборе в качестве основного элемента для расчета эквивалентной сферы макромолекулы, более или менее жесткой, так и при выборе модели статистич. цепочки по Куну. И. Поддубный

69038. **Изучение растворов целлюлозы в куприэтилендиамине. Винк** (Studies on cupriethylenediamine solutions of cellulose. Vink Hans), Arkivkemi, 1957, 11, № 1, 29—39 (англ.)

Методами вискозиметрии, седиментации, диффузии и диализа изучены р-ры целлюлозы (I) в куприэтилендиамине (II). Установлено, что при разбавлении водой эти р-ры остаются достаточно стабильными и могут быть использованы для физ.-хим. измерений. Показано, что с увеличением конц-ии II скорость окислительной деструкции I возрастает благодаря окислению II и возрастанию конц-ии кислорода в р-ре. Определены зависимость плотности р-ра от весовой доли I и концентрационные зависимости констант диффузии и седиментации. Результаты этих измерений использованы для расчета мол. веса (M) и кол-ва атомов меди в комплексе I и II, приходящихся на один глюкозный остаток. Значения M, полученные на основе седиментационных опытов, согласуются с данными вискозиметрич. определений, рассчитанными по ур-нию Штаудингера. В. Кабанов

69039. **Двойное лучепреломление в потоке умеренно концентрированных растворов полиизобутилена. Петерлин, Чопич** (Streaming birefringence of moderately concentrated solutions of polyisobutylene Peterlin A., Čopič M.), Repts. «J. Stefan» Inst., 1953, 1, 65—73 (англ.)

Вводится понятие об эффективной вязкости η^* среды, которая подставляется в ур-ние для вязкости р-ра полимера вместо вязкости р-рителя η_l. Таким образом при конечных конц-иях c вязкость р-ра $\eta = \eta_l + c\,[\eta]\,\eta^*$ ($[\eta]$ — характеристич. вязкость). Это ур-ние используется для определения η^*, которое затем подставляется вместо η_l в обычные ур-ния для концентрационной зависимости величины Δn и угла гашения χ динамич. двойного лучепреломления р-ра полимера. В этих ур-ниях величина $[\eta]\,\eta_l$ заменяется величиной $[\eta]\,\eta^* = (\eta - \eta_l)/c$. Полученное ур-ние для Δn находится в хорошем согласии с эксперим. данными (Цветков В., Фрисман Э., Acta Physicochimica URSS, 1945, 20, 61), по концентрационной зависимости Δn различных типов полиизобутилена. Однако концентрационная зависимость χ (см. цитир. работу) несколько отличается от теоретической. Авторы объясняют это тем, что для полидисперсных образцов в $[\eta]$ и Δn, с одной стороны, и χ, с другой, входят различные усреднения. См. также РЖХим, 1957, 44749. О. Птицын

69040. **Вискозиметрия полиамидов. Рыбникарж** (Zur Viskosimetrie der Polyamide. Rybnikář F.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 5, 1101—1107 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1956, 65139

69041. **Номенклатура в вискозиметрии. Менчик** (Nomenchlature in viscometry. Menčík Zdeněk), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 96, 584 (англ.)

Учитывая размерность и природу величин, автор предлагает заменить термины «приведенная» (reduced viscosity) и «характеристическая» (intrinsic viscosity) вязкость выражениями: «вязкостный удельный объем» (viscosity specific volume) и «предельный вязкостный удельный объем» (limiting viscosity specific volume). И. Поддубный

69042. **О характеристической вязкости растворов, содержащих макромолекулы различных типов. Неринг** (Über die Grenzviskosität von Lösungen mit verschiedenartigen Makromolekülen. Nehring O.), Plaste und. Kautschuk, 1956, 3, № 12, 279—280 (нем.)

Для характеристич. вязкости р-ров, содержащих макромолекулы двух различных типов, предложено ур-ние $[\eta]_m = \{[\eta]_1\alpha + [\eta]_2(1-\alpha)(1 + a_1\alpha + a_2\alpha^2 + \cdots)\}\,c$, где $[\eta]_m$, $[\eta]_1$ и $[\eta]_2$ — соответственно характеристич. вязкости смеси и каждой из компонент, $\alpha = c_1/(c_1 + c_2)$ (c_1 и c_2 — конц-ии компонент), $c = c_1 + c_2$, a_1 и a_2 — константы, определяемые из опыта. Экспериментально найденная зависимость $[\eta]_m = f(\alpha)$ в незначительном интервале α позволяет определить константы a_1 и a_2, а следовательно, форму всей кривой и положение максимума. И. Поддубный

69043. **Характеристическая вязкость сульфата аминоацетилированного поливинилового спирта в 0,1 н. растворе сернокислого калия. Мацумото, Эгути** (Intrinsic viscosity of aminoacetalized polyvinyl alcohol sulfate in 1/10 N potassium sulfate solution. Matsumoto Masakazu, Eguchi Tamotsu), J. Polymer Sci., 1957, 23, № 104, 617—634 (англ.; рез. нем., франц.)

С целью изучения влияния числа ионных заместителей на характеристич. вязкость [η] р-ров полиэлектролитов исследована [η] сульфата аминоацетилированного поливинилового спирта (I) в 0,1 н. р-ре K_2SO_4. Р-ция аминоацетилирования проводилась в системе аминоацеталь + I + H_2SO_4 + H_2O; в качестве аминоацеталей использовались $CH_3(C_6H_{11}NH)CHCH_2CH(OCH_3)_2$ и $(C_6H_{11}NH)CH_2CH_2CH(OCH_3)_2$. С ростом степени аминоацетилирования величина $x[\eta]$ заметно возрастает по S-образной кривой, константа Хаггинса k' сначала падает, а затем (при $x > 20$ мол. %) остается практически постоянной. С ростом x от 0 до 40 мол. % показатель степени a в ур-нии $[\eta] = K \cdot P^a$ увеличивается от 0,59 до 0,9, что указывает на увеличение объема макромолекулы α^3 в р-ре с ростом x. Увеличение α^3 рассчитывалось по ур-нию Флори $\alpha^3 = [\eta]M / [\eta]_0 M_0$, где M и M_0 — мол. веса сульфита аминоацетилированного и исходного I, $[\eta]_0$ — характеристич. вязкость исходного I в идеальном р-рителе (35,2% ацетона + 64,8% воды при 30°). Кривые зависимости $(\alpha^5 - \alpha^3)/\sqrt{M}$ от x совпадают для всех P. Получено эмпирич. ур-ние $[(\alpha^5 - \alpha^3)/\sqrt{M}]_x - [(\alpha^5 - \alpha^3)/\sqrt{M}]_{x=0} = Ax^{1.45}$ (A — константа). Отсюда автор заключает, что $M/\overline{r_0^2}$ ($\overline{r_0^2}$ — невозмущенный квадрат расстояния между концами макромолекулы) зависит от x (из-за изменения объемных эффектов и изменения M). О. Птицын

69044. **Кристаллизация гибких полимеров. Манделкерн** (The crystallization of flexible polymer molecules. Mandelkern Leo), Chem. Revs, 1956, 56, № 5, 903—958 (англ.)

Обзор. Библ. 173 назв. Л. Ф.

69045. **Количественное определение кристалличности полипропилена. Натта, Коррадини, Чезари** (Determinazione quantitativa della cristallinità del polipropilene. Natta Giulio, Corradini Paolo, Cesari Marco), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e. natur., 1957, 22, № 1, 11—17 (итал.)

С помощью Г.-М.-счетчика измерено угловое распределение интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных от образцов полипропилена различных степеней кристалличности (СК). При больших СК на кривой рассеяния в диапазоне углов 2 θ от 4 до 30° видны 4 отчетливых максимума, расположенных при 14,0; 17,0; 18,8 и ~21,5° и соответствующих индексам ($h\ k\ l$) 110, 040, 130 и 111. Эти максимумы тем более резки, чем больше СК. Диффузная кривая для аморфного полипропилена характеризуется одним размытым максимумом вблизи 16,3°. Показано, что при любых СК можно с помощью простой графич. процедуры разделить доли интенсивности I_a и I_k, обусловленные соответственно аморфной и кристаллич. частями полимера. Тогда СК = $J_k/J_k + KI_a$ (1). При расчете J_k и J_a по всему спектру $K = 1$, а в диапазоне 2 θ 0°—30° медленно возрастает от 0,9 до 1,1; поскольку расчет (интегральных) интенсивностей производится именно в этом диапазоне углов, можно также полагать $K = 1$. Достоверность ф-лы (1) подтверждена при измерениях рентгеновской дифракции от искусств. смесей полипропиленов с заранее заданными СК. С. Френкель

69046. **Опыты по изучению влияния температуры на кристалличность (ориентацию) растянутых образцов неопрена. Линдгрен** (Some experiments concerning the effect of temperature on the crystallinity (orientation) in elongated neoprene specimens. Lindgren P.-H.), Arkiv kemi, 1957, 11, № 1, 57—76 (англ.)

Описана рентгеновская аппаратура, позволяющая непрерывно регистрировать изменение картины дифракции при нагревании образцов. Этим методом оценены относительные значения степени кристалличности (ориентации) различных образцов растянутого на 100—500% неопренового каучука в зависимости от т-ры; степень кристалличности оценивалась по соотношению интенсивностей рассеяния по кольцу. Опыты проводились в условиях поддержания постоянства деформации или постоянства напряжения. В 1-м случае кривая зависимости степени кристалличности от т-ры показывает заметное падение кристалличности в определенном интервале т-р и характеризуется наличием точек перегиба; после 2-й точки практически не наблюдается изменения степени кристалличности и вблизи этой точки находится определенная автором т-ра плавления. Опыты при постоянном напряжении не позволили выявить характерных точек, так как в этих условиях при повышении т-ры образец непрерывно удлинялся и степень кристалличности практически не менялась. Наблюдавшийся процесс плавления не является обратимым, что частично обусловлено неравновесностью его проведения (скорость подъема т-ры 12° в час). Установлено, что т-ра плавления зависит от т-ры деформации образца и условий его вулканизации. Т-ры плавления и положение точек перегиба возрастают с ростом характеристич. вязкости образцов. Ю. Липатов

69047. **Вытяжка полиэтилена на холоду и при нагреве. Кайзер** (Zur Kalt- und Warmverformung von Polyäthylen. Kaiser R.), Kolloid-Z., 1957, 152, № 1, 8—15 (нем.)

Методом ИК-спектроскопии исследована вытяжка полиэтилена на холоду и при нагреве. Определены коэф. поглощения $K_{\parallel}$ и $K_{\perp}$ для поглощения поляризованного излучения в области 13,7 и 13,9 μ и вычислена величина $\int K_\nu d\nu$ (ν — частота). На основании данных по характеру изменения $K_{\parallel}$ и $K_{\perp}$ с т-рой и степенью вытяжки сделан вывод о том, что при холодной вытяжке уменьшается число кристаллитов. Вычисление величины $n \int K_{0\nu} d\nu = \int K_{\parallel} d\nu + 2 \int K_{\perp} d\nu$ (n — число диполей, вносящих долю K_0 в величину коэф. поглощения) для полос 13,7 и 13,9 μ показало, что $n \int K_{0\nu} d\nu$ падает с ростом вытяжки при холодной вытяжке и возрастает для вытяжки с нагревом для полосы 13,7 μ. Эта же величина для полосы 13,9 μ с ростом вытяжки возрастает при всех т-рах. Отношение $K = (n \int K_{0\nu} d\nu)\, 13{,}7 / (n \int K_{0\nu} d\nu)\, 13{,}9$ является, по мнению автора, мерой кристалличности полимера и падает при холодной вытяжке, но остается постоянным при вытяжке с нагревом. Измерения степени дихроизма исследованных полос указывают на то, что ориентация кристаллич. областей наиболее сильна в случае холодной вытяжки и падает с ростом т-ры вытяжки. Ю. Липатов

69048. **Метод измерения тепловых эффектов при вытяжке. Мюллер, Энгельтер** (Methode zur Messung von Wärmeefekten bei Zugverformung. Müller F. H., Engelter Ad), Kolloid-Z., 1957, 152, № 1, 15—17 (нем.)

Предложен метод определения тепловых эффектов (порядка 0,01—0,5 *кал*) в ходе вытяжки малых (10—50 *мг*) кол-в полимера. Метод основан на том, что возникающая при деформации разность т-р в образце приводит к изменению давления газа, в среде которого проводится вытяжка. Изменение давления регистрируется дифференциальным манометром, одно колено которого соединено с электрич. нагревателем, благодаря которому в ходе вытяжки разность давлений поддерживается равной нулю. Мерой теплового эффекта является изменение силы тока в нагревателе во времени. Точность метода 10^{-4} *кал/сек*. Одновременно с записью кривой силы тока записывается кривая деформации. Исследование вытяжки полиамида показало, что до достижения максим. напряжения происходит поглощение тепла и далее тепловой поток не изме-

няется. При разгрузке образца наблюдается незначительное охлаждение. Это указывает на то, что в сокращении полимера преобладает энтропийный механизм, в то время как при вытяжке — энергетический.
Ю. Липатов

69049. **Изменение спектра диэлектрической релаксации высокополимеров при вытяжке (действие внешней пластификации). Мюллер, Крум, Хуфф** (Veränderung des dielektrischen Relaxationsspektrums von Hochpolymeren mit der Verstreckung (Auswirkung äußerer Weichmachung). Müller F. H., Krum F., Huff K.), Kolloid-Z., 1957, **152**, № 1, 74—75 (нем.)

Ранее было показано (РЖХим, 1956, 54656) изменение спектра времен релаксации полимеров при вытяжке. С целью установить, изменяется ли максимум диэлектрич. потерь, обусловленный самим пластификатором (П) при вытяжке пластифицированного полимера, определена температурная зависимость тангенса потерь в интервале т-р от —140 до +40° при частотах 1,10 и 100 *кгц* для пластифицированного бензилбензоатом полистирола. Не было обнаружено изменения в положении максимумов в области —5 до +15°, обусловленных наличием П. Отсюда следует, что подвижность молекул П и их относительная ориентация в молекулярной сетке не зависит от ориентации цепей полимера. Область конц-ий П была таковой, при которой, согласно Вюрстлину (Würstlin F., Kolloid-Z., 1949, **113**, 18), все молекулы П должны были бы быть связаны. Полученные данные указывают на то, что молекулы П при любой конц-ии находятся в подвижном равновесии с молекулами полимера.
Ю. Липатов

69050. **Об изменении изотермы объема сшитого полиэфира. Ковач** (Sur la variation isotherme du volume d'un polyester réticulé. Kovacs A.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 4, 285—289 (франц.)

Дилатометрически изучено изменение объема (v) во времени при разных т-рах для полиэфира, полученного сополимеризацией стирола и эфира малеиновой к-ты. Изученный полиэфир представляет собой смесь 3-мерной сетки и линейных цепей различной длины, играющих роль пластификатора. Оба компонента находятся в равновесии при $\sim 80°$. Выше 80° линейные цепи приобретают большую подвижность и v возрастает, а при т-рах $< 80°$ происходит постепенное стеклование линейных цепей и v уменьшается. Произведен расчет полидисперсности структурных элементов сетки и показано, что самые короткие участки цепей между узлами содержат от 10 до 16 атомов углерода.
Н. Платэ

69051. **Теория вязко-упругих свойств разветвленных и сшитых полимеров. Хэм** (Viscoelastic theory of branched and cross-linked polymers. Ham Joe S.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 625—633 (англ.)

Рассмотрено движение свободно сочлененной полимерной цепи в блоке или конц. р-ре; гидродинамич. взаимодействие сегментов цепи в этом случае отсутствует, взаимодействие цепей учитывается путем введения эффективной подвижности сегментов B. Вместо обычных разностных ур-ний движения сегментов применено дифференциальное ур-ние типа $(1/B)X(n) = d^2F(n)/dn^2$, где $X(n)$ и $F(n)$ — соответственно координата n-го сегмента и действующая на него сила; это ур-ние решено путем преобразования к нормальным координатам. Для линейной цепи получается тот же спектр времен релаксации цепи τ, что и в прежних работах. Теория применена к разветвленным полимерным цепям различных типов, а также к сшитым полимерам. Разветвленность влияет главным образом на макс. τ, уменьшая их. Для частного случая цепей с одной точкой ветвления и различной функциональностью вычислены отношение вязкостей разветвленной и неразветвленной цепи (при том же мол. весе), а также отношение энергий, рассеиваемых в этих цепях в стационарном потоке. Отношение вязкостей совпадает с вычисленным ранее (Zimm B. H., Stockmayer W. H., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 1301) на основе рассмотрения радиуса инерции цепей без гидродинамич. взаимодействия. Для сшитых полимеров рассмотрены различные регулярные решетки: куб., гексагон. и тетраэдрич. Распределение τ пропорционально $\tau^{-4/3}$, а при больших τ — пропорционально $\tau^{-1/2}$. Экспериментально наблюдаемые большие τ в сшитых полимерах объясняются скольжением захлестов или разрывами цепей.
О. Птицын

69052. **Исследование макроструктуры эфироцеллюлозных пленок. Козлов П. В., Коростылев Б. Н.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 3, 653—658

Исследование механич. свойств, паропроницаемости, прокрашивания пленок из триацетата целлюлозы показало зависимость этих свойств от толщины пленок (исследованы пленки толщиной 10—145 μ). Обнаруженные зависимости объясняются неоднородностью внутренней структуры пленок, получаемых методом формирования из р-ров на твердой подложке, т. е. различием в плотности упаковки молекул в поверхностных и глубинных слоях пленки. Авторы заключают, что поверхностный слой пленки обладает наиболее плотной структурой; нижний слой, соприкасающийся с подложкой, обладает плоскостной ориентацией молекул с рыхлой упаковкой. Возникновение слоев различной структуры связывается с характером протекания релаксационных процессов в различных слоях пленки в ходе ее сушки.
Ю. Липатов

69053. **Поглощение рентгеновских лучей полистиролом и формваром в области 1—8 кХ. Нордфорс** (The X-ray absorption in polystyrene and formvar in the region 1—9 *k*XU. Nordfors Bertil), Arkiv fys., 1957, **11**, № 6, 587—589 (англ.)

Исследована пропускная способность пленок полистирола и формвара и определены коэф. поглощения рентгеновских лучей с длиной волны 1—10 кХ в точках, соответствующих линиям $Al = K_\alpha$ (1-й порядок), $Mo = L_{\alpha_1}$ (1-й порядок), $Ag = L_{\alpha_1}$ (2-й порядок), $Ag = L_{\beta_1}$ (2-й порядок) и $Cu = K_{\alpha_1}$ (4-й порядок). Показано, что пропускная способность с увеличением длины волны уменьшается, но даже в области около 5 кХ остается еще достаточно большой ($\sim 70\%$ для пленок толщиной 20 μ).
В. Кабанов

69054. **Электрические свойства полимеров. Норман** (Electrical properties of polymers. Norman R. H.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1957, **33**, № 2, 47—58. Discuss., 58—60 (англ.)

69055. **Доказательства распада высокополимеров под влиянием механического сдвига. Бестул** (Evidence for mechanical shear degradation of high polymers Bestul A. B.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 4, 418—421 (англ.)

В дополнение к опубликованным ранее данным (РЖХим, 1955, 42764; 1956, 75155; 1957, 27066) приведены результаты исследования изменения мол. весов полиизобутилена при течении 10%-ного р-ра в *н*-гексадекане при скоростях сдвига 66 000 и 33 000 $см^{-1}$. Найдено, что в результате течения мол. вес уменьшается с 1 740 000 до 1 150 000—1 420 000 в зависимости от условий опыта. Исследование р-ров полученного таким образом более низкомолекулярного полимера показало отсутствие изменений мол. веса при течении р-ров в аналогичных условиях. Добавка к р-рителю 5% гексана не оказала влияния на изменение мол. веса. Исследование фракций деградированного полимера с мол. в. 1 550 000 и 1 320 000 показало падение мол. веса до 1 500 000 в 1-ом случае и отсутствие изменений во 2-ом.

Фракции исходного полимера изменяли мол. вес в том случае, если он превосходил 1 млн. Аналогичная картина деградации наблюдалась также для р-ров полистирола и полиметилметакрилата в α-метилнафталине. Полученные данные показывают, что существует наивысший мол. вес и миним. конц-ия р-ра, после которых при течении р-ра имеет место распад молекул. Автор считает, что процесс распада является результатом действия механич. сил, а не процессом, происходящим за счет выделения тепла при разрушении пустот в текущей жидкости. Механизм распада, очевидно, одинаков для полимеров различного хим. строения и включает конц-ию энергии активации на единичной связи за счет перепутывания молекул.

Ю. Липатов

69056. **К вопросу о механизме отверждения термореактивных пластиков (пресс-порошков). Канавец И. Ф., Баталова Л. Г., Ромашова А. Г.,** Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 2, 204—218 (рез. англ.)

Изучена кинетика р-ции отверждения ряда термореактивных отечественных пластиков на основе фенолоформальдегидных смол на стадиях получения пресс-порошков и влияние на нее некоторых физ.-хим. факторов — степени конденсации, продолжительности вальцевания, т-ры и различных добавок. Показано, что важнейшими оценками качества термореактивных смол являются вязкость и полидисперсность, однозначно связанная с продолжительностью вязкотекучего состояния, которая определяется не физ. факторами, а скоростью хим. р-ции поликонденсации низкомолекулярных компонентов этих смол, зависящей в свою очередь не только от степени конденсации исходных смол, но и от структуры пресс-порошков. Добавки типа гексаметилентетрамина, фурфурола, окиси магния, извести и т. п. вступают в хим. взаимодействие со смолами и влияют на продолжительность вязкотекучего состояния, скорость отверждения и механич. свойства получаемого продукта, а добавки типа воды, жирных органич. к-т и летучих действуют только как пластификаторы. Показано, что для получения изделий высокого качества из смол надо производить формование за время нахождения пресс-порошка в пластичном или вязкотекучем состоянии. Н. Платэ

69057. **Полимеризация ненасыщенных соединений, инициированная γ-излучением. Лазар, Радо, Климан** (Polymerizácia nenasýtených zlúčenín iniciovaná gama žiarenim. Lazár M., Rado R., Kliman N.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 4, 230—235 (словацк.; рез. русск., нем.)

Обзор. Библ. 19 назв. Х. Багдасарьян

69058. **Развитие радиохимической полимеризации. Клингер** (Sviluppi e aspetti attuali della polimerizzazione radiochimica. Klinger Thomas), Poliplasti, 1957, **5**, № 20, 27—30 (итал.)

Обзор. Библ. 36 назв. Х. Багдасарьян

69059. **Скорости полимеризации этилена при высоких давлениях. Лэрд, Моррелл, Сид** (The velocity of ethylene polymerization at high pressures. Laird R. K., Morrell A. G., Seed L.), Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 126—137. Discuss., 144—154 (англ.)

Исследована кинетика термич. полимеризации C_2H_4 и полимеризация C_2H_4, инициированная ацетоксимом (I), ди-*трет*-бутилперекисью (II), динитрилом азодиизомасляной к-ты (III), O_2 и γ-излучением при 51—264° и давл. P 380—2000 *атм*. Скорость термич. полимеризации подчиняется ур-нию $1{,}32\cdot10^{-3}$ $[\exp(-30\,600/RT)]\,P^{4,9}$ (1200—2000 *атм*, 200—264°). При действии инициаторов получены ур-ния: I $1{,}81\cdot10^{7}$ $[\exp(-31\,900/RT)]$ $P^{2,6}C^{0,4}$ (1200—2000 *атм*, 180—210°), II $2{,}37\cdot10^{11}[\exp(-29\,100/RT)]$ $P^{2,2}C^{0,7}$ (380—1050 *атм*, 120—140°), III $\alpha P^{1,2}C^{0,9}$ (400—1200 *атм*, 51°), O_2 $\alpha P^{2,8}$ (1100—1800 *атм*, 230°), γ-излучение $\alpha\,[\exp(-3300/RT)$ $P^{2,0}C^{0,9}$ (473—1185 *атм*, 20—125°) и $\alpha\,[\exp(-13\,600/RT)$ $P^{3,1}C^{0,8}$ (675—1375 *атм*, 100—200°), где α — константа, C — конц-ия инициатора или мощность γ-источника. Если заменить в этих ур-ниях давления P на летучести f, то последние входили в ур-ния с более низкими, чем у P, показателями: термич. полимеризация 2,1, I 1,1, II 1,6, III 0,7, O_2 1,2, γ-излучение (20—125°) 1,3, γ-излучение (100—200°) 1,8. Изменение энергии активации при повышении т-ры полимеризации $>100°$ авторы объясняют вовлечением в р-цию при высоких т-рах сравнительно малореакционных радикалов.

А. Праведников

69060. **Исследование полимеризации стирола при высоких давлениях с помощью вращающегося сектора. Николсон, Норриш** (Polymerization of styrene at high pressures using the sector technique. Nicholson A. E., Norrish R. G. W.), Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 104—113. Discuss., 144—154 (англ.)

Исследована фотополимеризация стирола при 30° и давл. 1—3000 *атм*; сенсибилизатор — перекись бензоила. Из данных о скоростях полимеризации, мол. весах образовавшихся полимеров и средней продолжительности жизни полимерных радикалов (вращающийся сектор) рассчитаны константы скоростей (*л/моль·сек*) р-ций роста k_p (1-я цифра) и обрыва $k_0\cdot10^{-7}$ цепи: 1 *атм* 72,5, 6,65; 1000 *атм* 108, 3,25; 2000 *атм* 206, 3,05; 3000 *атм* 400, 2,54; скорость инициирования незначительно меняется при изменении давления. Увеличение k_p авторы объясняют тем, что р-ция роста цепи является «медленной» бимолекулярной р-цией, а уменьшение k_0 — увеличением вязкости полимеризационной системы при увеличении давления.

А. Праведников

69061. **Наличие кетениминных связей в полиметакрилонитриле. Талат-Эрбен, Байуотер** (The existence of ketene-imine linkages in polymethacrylonitrile. Talat-Erben M., Bywater S.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 11-17 (англ.; рез. нем., франц., итал.)

При рекомбинации радикалов, образующихся при распаде динитрила 2,2-азоизомасляной к-ты, кроме обычного продукта рекомбинации, образуется продукт, содержащий кетениминную группу ($>C{=}C{=}N-$). В образцах полиметакрилонитрила, полученного в различных эксперим. условиях, при помощи ИК-спектров установлено наличие кетениминных групп. Интенсивность поглощения кетениминными группами уменьшается с повышением т-ры и времени полимеризации. Полимеры, прогретые при умеренной т-ре в течение длительного времени, не дают характерного для нестойких кетениминных групп максимума поглощения при 4,95 μ. Р. Милютинская

69062. **Окислительно-восстановительные системы для инициирования радикальных процессов. Сообщение 2. Инициирование полимеризации в водных эмульсиях под влиянием обратимых систем при температуре ниже 0° и изучение микроструктуры полимерной цепи. Белоновская Г. П., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 1, 65—69

Исследована инициирующая активность системы диоксималеиновая к-та (I) — соль Мора (II) с гидроперекисями изопропилбензола, диизопропилбензола, *п*-*трет*-бутилизопропилбензола (III) и дигидроперекисью диизопропилбензола при эмульсионной полимеризации дивинила (IV) и совместной полимеризации IV со стиролом (т-ра 5°, pH 3). Наиболее эффективной является система I—II—III, активная при —25° (6 мол. % II), но при —35 и —47° даже в присутствии 15 мол. % II не инициирует полимеризацию. Эффективной при этих т-рах оказалась система с аскорбино-

вой к-той (вместо I). Исследование строения полибутадиена (V) и полиизопрена (VI), полученных при полимеризации под действием рассмотренных выше систем при т-рах от —47 до +50°, показало, что содержание 1,2-звеньев в V и 1,2- и 3,4-звеньев в VI практически не зависит от т-ры полимеризации, а содержание *цис*-1,4-звеньев несколько увеличивается при повышении т-ры. В V все 1,4-звенья имеют *транс*-конфигурацию при проведении полимеризации при —35°; в VI аналогичная картина наблюдается уже при —25°. Авторы считают, что соотношение между *цис*- и *транс*-звеньями обусловлено *цис-транс*-изомеризацией полимерных радикалов аллильного типа в стадии роста. Рентгенографич. исследования растянутых образцов V показали, что при понижении т-ры полимеризации увеличивается содержание кристаллич. фазы в полимере. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 51487.

А. Праведников

69063. **Виниловая полимеризация в водных растворах, инициированная цитратными и оксалатными радикал-ионами. Субраманьян, Сантаппа** (Citrate and oxalate radical-ion initiated vinyl polymerization in aqueous solution. Subramanian R. V., Santappa M.), Mackromolek. Chem., 1957, **22**, № 1-2, 147—162 (англ.; рез. нем.)

См. РЖХим, 1956, 36080; 1957, 30894. А. Праведников

69064. **Полимеризация акриловой кислоты в водных растворах и влияние pH. Ито, Симидзу, Сидзуки** (アクリル酸の重合ならびにそれに及ぼすpHの影響について. 伊藤博夫,清水昭二,鈴木重成), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 3, 194—196 (японск.)

Скорость полимеризации акриловой к-ты (I) в водн. р-рах, инициированной $K_2S_2O_8$ при pH 2,2—2,4 подчиняется ур-нию $kt = x/(1 - x)$, где x — глубина полимеризации за время t, k — константа скорости, пропорциональная конц-ии I и $K_2S_2O_8$. При возрастании pH до 7,2 k падает и затем при pH 8,6 снова возрастает, достигая почти постоянного значения при pH 9—12. Подобную зависимость от pH исходного р-ра I имеет и кажущаяся вязкость р-ров образующихся полимеров в 2 н. NaOH. Общая энергия активации равна 16,2 *ккал/моль*.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 19, 14375. Katsuya Inouye

69065. **Образование цианистого водорода при полимеризации акрилонитрила. Нагао, Утида, Ямагути** (アクリルニトリルの重合中における青酸の發生. 加尾英夫, 内田盛也, 山口晃雄), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 10, 1211—1213 (японск.)

При полимеризации акрилонитрила в водн. среде (инициаторы: $K_2S_2O_8 + NaHSO_3$; $K_2S_2O_8$ или динитрил азоизомасляной к-ты; т-ра 35 и 70°) выделяется немного HCN, кол-во его увеличивается с повышением т-ры и удлинением времени полимеризации. Замена воды на C_6H_6 заметно увеличивает кол-во выделяющегося HCN, особенно при использовании в качестве инициатора перекиси бензоила, так как кол-во HCN невелико, то оно не влияет на определение азота в полимерах по способу Кьельдаля. Л. Яновская

69066. **Совместная полимеризация 2-хлорбутадиена-1,3 с акрилонитрилом. Маргаритова М. Ф., Зверев М. П.**, Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 1, 75—78

Из данных о составе полимеров, полученных совместной полимеризацией 2-хлорбутадиена-1,3 (I) и акрилонитрила (II) (инициатор — перекись бензоила), рассчитаны константы совместной полимеризации для этой системы $r_1 = 6{,}22$ и $r_2 = 0{,}15$. Полиакрилонитрил, образующийся в результате раздельной полимеризации II после исчерпания I, оказывает на сополимер пластифицирующее действие. Вулканизаты, полученные из сополимеров I с II (состав исходной смеси 12,5% I и 87,5% II), характеризуются разрывным усилием 158 *кг/см²*, относительным удлинением 240%, остаточным удлинением 34% и высокой бензостойкостью.

А. Праведников

69067. **О полимеризации в вязких средах. Арбузова И. А., Ефремова В. Н., Улезло И. К.**, Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 4, 645—648

Исследована фотополимеризация (λ 3000 A) акриламида (I), метакриламида (II) и метилолметакриламида (III) в водн. р-рах и р-рах глицерина при 40°. В воде I и II практически не полимеризуются, в глицерине оба мономера полимеризуются со значительной скоростью. Скорость полимеризации III также выше в глицерине, причем характеристич. вязкость [η] образующихся при этом полимеров значительно выше [η] полимеров, полученных в водн. среде. При увеличении конц-ии мономера скорость полимеризации и величины [η] образующихся полимеров во всех случаях возрастают; увеличение [η] наблюдается также при снижении т-ры полимеризации (до 1°). Полученные результаты авторы объясняют более низкими скоростями обрыва при полимеризации в р-ре глицерина вследствие пониженной скорости диффузии. А. П.

69068. **Полимеризация акрилонитрила в присутствии трибутилбора. Колесников Г. С., Федорова Л. С.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 2, 236—237

Найдено, что трибутилбор (I) является катализатором полимеризации акрилонитрила (II) в ксилоле, причем активатором является эфират фтористого бора. Выход полимера II достигает 82%; в отсутствие активатора выход полимера II составляет 5—6%. Авторы связывают каталитич. активность I с конфигурацией внешних электронных оболочек атома бора.

Г. Колесников

69069. **Роль необычных связей в реакциях деструкции полимеров. Грасси** (The role of abnormal linkages in polymer degradation reactions. Grassie N.), Chemistry and Industry, 1957, № 18, 537—542 (англ.)

Обзор работ о роли группировок, содержащих связи с пониженной прочностью, в процессах термич. деструкции полимеров. Библ. 8 назв. А. Праведников

69070. **Облучение полимеров вспышками высокой интенсивности. Лундберг, Нелсон** (High-intensity flash irradiation of polymers. Lundberg J. L., Nelson L. S.), Nature, 1957, № 4555, 367—368 (англ.)

При облучении полиэтилена, полистирола, политетрафторэтилена, полиизобутилена, найлона 610, поливинилхлорида, регенерированной целлюлозы и ацетилцеллюлозы вспышкой света разрядной лампы (длительность вспышки ~3 мсек., интенсивность $9{,}6 \cdot 10^{19}$ квантов на вспышку при 2000—4900 A) наблюдается локализованная в отдельных местах деструкция полимера, сопровождающаяся образованием пузырьков газа и углеродных пятен и отложением флуоресцирующих в-в вблизи места распада; вискозиметрич. мол. вес полимера при этом, однако, возрастает. Тщательная очистка полимера от загрязнений значительно снижает степень деструкции, в то время как введение в полимер сажи, графита, размолотых углей для дуговой лампы (100—120 меш), флуоресцеината Na, Fe_2O_3 и металлич. Fe заметно увеличивают ее. Полученные результаты авторы объясняют протеканием пиролитич. процессов в непосредственной близости от суспендированных в полимере частиц, нагреваемых за счет энергии излучения. А. Праведников

69071. **γ-Облучение полиметилметакрилата и полистирола. Уолл, Браун** (γ-Irradiation of polymethyl methacrylate and polystyrene. Wall L. A., Brown

D. W.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 2, 129—136 (англ.)

При облучении предварительно прогретого при 100—120° в течение 20 час. в вакууме полиметилметакрилата число разрывов на 100 *эв* поглощенной энергии (G) равно 1,23—2,48. G возрастает при увеличении полидисперсности образца и при повышении т-ры предварительного прогрева. При проведении облучения в присутствии воздуха, бензола (до 5%) и при снижении т-ры до —196° величина G несколько уменьшается, причем при облучении на воздухе в полимере образуются, по-видимому, перекисные группировки, распад которых, а следовательно, и дополнительная деструкция полимера могут быть значительно ускорены добавкой в р-р облученного полимера *трет*-бутилкатехола, гидрохинона или диметиланилина. При облучении полистирола энергия, необходимая для образования одной поперечной связи, составляет 1860—2200 *эв*, а энергия, затрачиваемая на образование одной молекулы H_2, равна 3910—4490 *эв*; при понижении т-ры до —196° скорость сшивания уменьшается на 35%. Более низкие выходы р-ции образования H_2 по сравнению с выходом р-ции сшивания авторы объясняют участием в структурировании фенильных колец полимерных молекул в результате перехода α-атома H от полистирола к фенильному кольцу другой полимерной молекулы с последующим сшиванием полимерных молекул по месту образовавшихся свободных валентностей. Дейтерирование полистиролов (поли-α,β,β-, $\beta\beta$-, α-, β-, *п*-дейтеростиролы) несколько увеличивает энергию, затрачиваемую на образование одной связи, а также на образование одной молекулы $H_2 + HD + D_2$; во всех случаях выход атомов H в несколько раз превышает выход атомов D. Результаты не позволяют сделать каких-либо выводов о связи между положением атомов D в молекуле и скоростью сшивания. Сравнение с предварительными данными, полученными при радиолизе дейтерированного полиэтилена (приготовленного полимеризацией этилена, содержащего 16 ат. % H), согласно которым содержание H в газовой смеси, образующейся при облучении этого полимера, не превышает 11—14,6%, указывает, по мнению авторов, на различие в механизме радиолиза полимеров. Дейтерированные полистиролы приготовлены полимеризацией соответствующих мономеров, полученных по следующим схемам: α,β,β-тридейтеростирол: $CH_3COC_6H_5$ ($NaOD + D_2O$) → $CD_3COC_6H_5$ ($LiAlD_4$, дегидратация) → $CD_2{=}CDC_6H_5$; β,β-дидейтеростирол — так же, по восстановлением $LiAlH_4$; α-дейтеростирол: $CH_3COC_6H_5$ ($LiAlD_4$, дегидратация); β-дейтеростирол: $CHBr{=}CHC_6H_5$ (DBr, отщепление Br_2) → $CHD{=}CHC_6H_5$; *п*-дейтеростирол: *п*-дибромбензол (Mg, D_2O) → *п*-BrC_6H_4D (Mg, CH_3CHO, дегидратация) → $CH_2{=}CHC_6H_4D$. А. Праведников

69072. **Механизм действия радиации с высокой энергией на полимеры. Симха, Уолл** (Mechanism of high energy radiation effects in polymers. Simha Robert, Wall Leo A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 4, 425—430 (англ.)

Дана математич. обработка схемы радикальных р-ций, протекающих при радиолизе высокополимеров. А. П.

69073. **Облучение полиакрилатов электронами. Шулц, Бови** (Electron irradiation of polyacrylates. Shultz Allan R., Bovey Frank A.), J. Polymer Sci., 1956, 22, № 102, 485—494 (англ.; рез. франц., нем.)

Определено соотношение между гель- и золь-фракциями, образующимися при облучении различных полиакрилатов быстрыми электронами (1000 *кв*). Из полученных данных рассчитаны величины энергий, необходимые для образования 1 поперечной связи (E_c) и 1 разрыва в главной цепи (E_d). Для метил- (I), *н*-бутил- (II), *втор*-бутил-(III), изобутил-(IV) и *трет*-бутилакрилатов (V) $E_d = 530 \pm 100$ *эв*; E_c для I, II и IV равны 80—90 *эв*, а для III и V соответственно 107 и 300 *эв*. Для поли-1,1-дигидроперфторбутилакрилата при дозах < 15 *М рентген* $E_c \approx 45$ *эв*, $E_d \approx 450$ *эв*; при более высоких дозах роль процессов деструкции заметно возрастает. Полученные результаты указывают, по мнению авторов, на протекание при облучении процессов передачи энергии к эфирным группировкам. Отмечается, что отсутствие в сложноэфирных группировках атома H в α-положении к эфирному кислороду сильно снижает скорость сшивания полимера. А. Праведников

69074. **Исследование полимеризации и деполимеризации ε-капролактама. 1. Формулировка реакции амидного обмена, теплота реакции и энергия активации. Юмото** (Studies on polymerization and depolymerization of ε-caprolactam polymer. 1. The formulation of amide-interchange reaction, the heat of reaction and the activation energy. Yumoto H.), Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1956, 11, № 1, 1—20 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 43434.

69075. **Конденсации формальдегида с фенолом и его гомологами. XVIII. Хроматографический анализ. Финн, Джеймс** (Formaldehyde condensations with phenol and its homologues. XVIII. Chromatographic analysis. Finn S. R., James J. W.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 10, 466—476 (англ.)

Описан метод хроматографич. анализа для разделения некоторых промежуточных продуктов, образующихся на разных стадиях фенолформальдегидных поликонденсаций. Часть компонентов идентифицирована путем сравнения с хроматограммами смесей известного состава, для прочих компонентов значения *Rf* протабулированы. Высказано предположение, что в кислой среде механизм р-ции состоит в начальном образовании метилолфенолов, которые далее последовательно присоединяются к фенолу, ди-, трит-, тетра- и т. д. ядерным новолакам с образованием высокомолекулярных продуктов. Конденсация путем поочередного присоединения фенола и формальдегида маловероятна. Сообщение XVII см. РЖХим, 1957, 54625. С. Френкель

69076. **Получение полиэтилсилоксанов линейной структуры. Андрианов К. А., Зубков И. А., Красовская Т. А., Клейновская М. А.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 491—494

Описано получение новых этилсилоксановых линейных полимеров общей ф-лы $(C_2H_5)_3SiO[Si(C_2H_5)_2O]_n$-$Si(C_2H_5)_3$ октаэтилтрисилоксана (I), декаэтилтетрасилоксана (II) и додекаэтилпентасилоксана (III) путем каталитич. перегруппировки гексаэтилциклотрисилоксана (IV), октаэтилциклотетрасилоксана (V) и гексаэтилдисилоксана (VI) в присутствии алюмосиликата (VII). 20,4 *г* IV или V и 49,2 *г* нагревали до 120°, добавляли 5,6 *г* VII и нагревали еще 5 час. (до постоянной вязкости жидкой фазы), затем отфильтровывали от VII. Полученную смесь линейных полимеров перегоняли. Перечисляются: полимер, т. кип. °C/1 *мм*, выход в %, $n^{20}D$, d_4^{20}: I, 113—114, 23,5, 1,4389, 0,8940; II, 151, 15,5, 1,4415, 0,9121; III, 188—189, 2,7 1,4445, 0,9252. VI получен гидролизом триэтилхлорсилана, т. кип. 72—73°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4340. Е. Кронгауз

69077. **Этерификация целлюлозы метансульфохлоридом. Робертс** (The esterification of cellulose with methanesulfonyl (mesyl) chloride. Roberts Richard W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1175—1178 (англ.)

Изучался процесс этерификации целлюлозы (Ц)

CH_3SO_2Cl (I) и *n*-толуолсульфохлоридом. Ц активировали мерсеризацией 18%-ным NaOH с последующим отмыванием абс. CH_3OH и пиридином. Оптимальная т-ра р-ции 28°. Получены эфиры со степенью замещения 2,95 в случае I. При действии I на *n*-толуолсульфоэфиры Ц происходит дополнительная этерификация. Установлено, что образующийся побочно метансульфонат пиридина не этерифицирует Ц. В. Рабинович

69078. Фракционирование продукта гидролиза метилцеллюлозы. Крун, Линдберг (Fractionation of methyl cellulose hydrolysate. Croon Ingemar, Lindberg Bengt), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 1, 192—193 (англ.)

Изучено фракционирование продукта гидролиза метилцеллюлозы хроматографией на угле. Выделены глюкоза и ее 2-, 3- и 6-монометиловые, 2,3-, 2,6- и 3,6-диметиловые и 2,3,6-триметиловый эфиры, которые идентифицированы хроматографией и электрофорезом на бумаге. В. Рабинович

69079. Дальнейшее доказательство существования трех различных свободных гидроксильных групп в ацетонорастворимой ацетилцеллюлозе. Хаскинс, Сандеруэрт (Further evidence for the existence of three different free hydroxyl groups in acetone-soluble cellulose acetate. Haskins Joseph F., Sunderwirth Stanley G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1492—1493 (англ.)

Действием *n*-толуолсульфохлорида на ацетилцеллюлозу (АЦ) (37,95% ацетильных групп (АГ)) получен смешанный эфир (Э), содержащий 2,18 АГ и 0,496 толуолсульфогрупп (ТСГ) на ангидроглюкозный остаток (АГО). 6 *г* Э кипятили 30 час. в 60 *мл* сухого пирролидина, диализовали, высушили в замороженном виде. Полученное в-во содержало 0,514 пирролидиновых групп (ПГ) на АГО, не содержало ТСГ и АГ. Последующим гидролизом и хроматографией на дауекс-50 (вымывание 0,3 н. HCl (к-той)) выделены хлоргидраты трех пирролидиногексоз. Предположено, что при замещении ТСГ на ПГ происходило Вальденовское обращение. Полученным в-вам, приписывается строение 2-дезокси-2-пирролидино-D-маннозы, [α] + 47,8°, 3-дезокси-3-пирролидино-D-аллозы, [α] +41,3°, и 6-дезокси-6-пирролидино-D-глюкозы, [α] —9,76° (для D-линии, в воде). Предполагаемое строение согласуется с ходом окисления периодатом. И. Лишанский

69080. О химической природе альгиновых кислот. Шульцен (Über die chemische Natur der Alginsäuren. Schulzen Herbert), Melliand Textilber., 1956, **37**, № 9, 1087—1093 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Подробное изложение работы В. А. Евтушенко (см. РЖХим, 1955, 3881). Е. Алексеева

69081 К. Макромолекулярная химия. Микулашова-Подгорани (Makromolekulová chémia. Makulášová-Podhorány Darina. Bratislava, SVTL, 1956, 93 s., il., 4.25 Kčs.) (словацк.)

69082 К. Растворы полимеров. Томпа (Polymer solutions. Tompa Hans. London, Butterworth's Scient. Publs, 1956, xiv, 325 pp. ill., 55 sh.) (англ.)

69083 Д. Синтез моноэтиленгликолевых эфиров акриловой и метакриловой кислот и сополимеризация их с винилиденхлоридом. Чжан Мань-вэй. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им Д. И. Менделеева, М., 1957

См. также: разделы *Каучук натуральный и Синтетический. Резина* **и** *Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты**: Физ. св-ва высокополимеров 68551. Строение левана 23415Бх.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *А. П. Бусев, Ф. П. Судаков*

69084. Новые задачи и методы в аналитической химии. Бэркэнеску (Probleme şi metode noi în chimia analitică. Bărcănescu V.), Rev. chim., 1957, 8, № 2, 123—127 (рум.; рез. русск., нем.)

69085. Применение дисперсионного анализа для оценки результатов определений. Налимов В. В., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 2, 157—165 (рез. англ.)

Дисперсионный анализ может быть рекомендован как основной метод проверки степени стандартизации аналитич. методов при межлабораторном контроле, при определении методич. ошибок, изучении нестабильности результатов определения во времени, проверки степени неоднородности анализируемых материалов и эталонов, изучении действия отдельных факторов на результаты определений и пр. Для стандартизации способов оценки аналитич. ошибок необходимо выпустить спец. ГОСТ: «Аналитич. ошибки, классификация, способы обработки эксперим. материала, установление доверительных пределов». В. Сазанова

69086. Разделение катионов IIв и IIIа групп методом хроматографии на бумаге. Барнабас, Барнабас (Separation of group IIb and IIIa metals by paper chromatography. Barnabas T., Barnabas J.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 3, 61—62 (англ.)

Выполнено разделение As, Sb и Sn на бумаге ватман № 1 (диски диам. 24 *см*); в качестве р-рителя употребляли смесь CH_3COOH-ацетилацетон-H_2O (8 : : 1,5 : 2,5). На бумагу наносили по 5 *μл* 1%-ного р-ра хлоридов указанных элементов, хроматограмму сушили и опрыскивали D-ром 0,05 *г* дитизона в 100 *мл* $CHCl_3$. As, Sb и Sn обнаруживались в виде соответственно желтого, оранжевого и красного пятна. Для разделения Fe, Al и Cr на бумаге ватман № 1 (диски диам. 24 *см*, полосы 15 × 15 *см*) в качестве р-рителя употребляли смесь лед. CH_3COOH-5 н. HCl (8 : 2). После проявления (~5 час.) хроматограммы сушили и обнаруживали Fe и Al, соответственно, по пурпурному и красному пятнам, образующимся после обработки хроматограмм насыщ. р-ром ализарина в C_2H_5OH и парами NH_3, а Sn — по синему пятну, образующемуся после обработки хроматограмм р-ром 5 *г* Na_2O в 100 *мл* воды и р-ром 50 *мл* бензидина в 100 *мл* 10%-ной CH_3COOH. Т. Леви

69087. Ряд активности металлов и его применение в качественном анализе. Гуринович М. А., Сб. научн. тр. Винницк. гос. мед. ин-та, 1957, **8**, 5—13

Изучена возможность изменения последовательности взаимно вытесняющих друг друга металлов (отвечающих стандартному ряду напряжений) путем прибавления солей, способных образовывать с ионами вытесняющего металла устойчивые и мало диссоциированные комплексы. Осуществлено вытеснение Sn при помощи Pb из р-ров $SnCl_2$, конц., 2 *М*, содержа-

щего избыток KJ или конц., содержащего избыток Na_2SO_4; Pb — при помощи Sn из р-ра плумбита; Sb при помощи Cu — из р-ра тиосоли и из р-ра $SbCl_3$, содержащего избыток $Na_2S_2O_3$; Sb при помощи Sn из нейтрализованного NH_4OH до слабокислой р-ции р-ра $SbCl_3$; Sn при помощи Cu из р-ра тиосоли Sn и из р-ра $SnCl_2$, нейтрализованного NH_4OH до слабокислой р-ции и содержащего избыток $Na_2S_2O_3$; Zn при помощи Al из р-ра цинката. Осуществлено открытие Cu в латуни путем вытеснения Ag из его аммиаката и Al и Fe в сплаве (состава Al, Fe 0,1%, Si 0,1%) путем соответственно вытеснения Zn из р-ра цинката и Pb из р-ра $(CH_3COO)_2Pb$, с обнаружением перешедшего в р-р Fe^{3+} при помощи NH_4SCN. В сплавах, содержащих Ni, последний обнаруживают путем вытеснения Pb из р-ра $(CH_3COO)_2Pb$, содержащего спирт, р-р диметилглиоксима. И. Каринская

69088. **Методы гомогенного осаждения. Удзумаса** (均一沈澱法・太秦康光), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan, Analyst, 1957, 6, № 1, 58—63 (японск.)

Обзор. Библ. 36 назв. А. Бусев

69089. **Способы концентрирования следов металлов увлечением в осадок. I. Концентрирование соосаждением. Чуйко В. Т.,** Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 3, 685—695

Исследовано концентрирование Ni, Cd и Co по способу осаждения в-ва, образующего коллектор, избытком реактива (1-й способ) и концентрирование Cu по способу осаждения части макрокомпонента (МК) (2-й способ). Соосаждение Ni, Cd и Co производилось с гидроокисями Mg, Cd, Fe и Bi как образованными в соосаждаемом р-ре, так и прибавляемыми в готовом виде. По истечении суток р-р отделялся от осадка и определялось кол-во концентрируемого металла (КМ) в р-ре и осадке. Ni определялся колориметрически, а Cd и Co с помощью радиоактивных изотопов Cd^{115} и Co^{60} на установке типа Б. При концентрировании Ni, Cd и Co (из р-ров, содержащих 5 γ/л Ni, 5 γ/л Cd и 0,01 γ/л Co) по 1-му способу колич. соосаждение (>90%) достигается в тех случаях, когда значение pH р-ров превышает величину pH осаждения гидроокиси КМ независимо от того, достигнута или не достигнута величина ПР гидроокиси КМ. Посторонние электролиты, различие в свойствах гидроокисей КМ и МК (кристаллохим. скорость старения, растворимость и пр.), т-ра, продолжительность старения осадка МК после осаждения и порядок смешения реагентов не влияют на колич. соосаждение КМ. Соосаждение Cu производилось по 2-му способу с гидроокисями Zn и Cd. Кол-во Cu в осадке и р-ре определялось колориметрически. Колич. соосаждение Cu с осадком основной соли МК достигается лишь при осаждении определенной части МК, которая в каждом случае должна быть установлена экспериментально. Содержание КМ в осадке можно значительно увеличить путем фракционного соосаждения МК. При неполном соосаждении МК (частичным осаждением МК щелочью) последний распределяется между осадком и р-ром в соответствии с закономерностями, свойственными ионообменным процессам. А. Немодрук

69090. **Селективное осаждение йодата тория из смеси винной кислоты и перекиси водорода. Использование при спектрофотометрическом определении тория в силикатных породах и рудах. Гримальди, Дженкинс, Флетчер** (Selective precipitation of thorium iodate from a tartaric acid-hydrogen peroxide medium. Application to rapid spectrophotometric determination of thorium in silicate rocks and in ores. Grimaldi F. S., Jenkins Lillie B., Fletcher Mary H.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 5, 848—851 (англ.)

Описан метод осаждения $Th(JO_3)_4$ из HNO_3-смесей, содержащих H_2O_2, *d*-винную к-ту и 8-оксихинолин (винная к-та предотвращает соосаждение Zr, W, Sc и Bi; H_2O_2 препятствует осаждению Ti, Nb и Ta; оксихинолин устраняет каталитич. разложение H_2O_2). Установлено, что лучшие результаты получаются при использовании смешанного носителя $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ — $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Предложенный метод в сочетании со спектрофотометрич. методом определения Th с помощью торона и мезовинной к-ты успешно использован для определения 0,001% (или более) ThO_2 в силикатных породах и 0,01% (или более) в монаците, торите, цирконе, торианите и других материалах А. Зозуля

69091. **Новый универсальный индикатор для кислотно-основного титрования. Сен, Берг, Уэст** (A new universal indicator for acid-base titration. Sen Buddhadev, Berg Eugene, West Philip W.), Sci. and Culture, 1957, **22**, № 8, 457 (англ.)

В качестве индикатора предложено комплексное соединение Fe (3+) с 1,2-диоксибензол-3,4-дисульфокислотой (КС). Максимум светопоглощения р-ров КС резко меняется с изменением pH. В пределах pH от 2,6 до 4,0 окраска р-ров КС изменяется от зеленовато-голубой до синей (λ (макс.) 600 *мμ*). При pH от 5,1 до 6,3 синяя окраска переходит в фиолетовую (λ (макс.) 480 *мμ*). При pH ~ 10 фиолетовая окраска изменяется на коричневую. Для приготовления р-ра КС растворяют отдельно в небольших кол-вах воды 0,05 моля $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и 0,15 моля натриевой соли 1,2-диоксибензол-3,4-дисульфокислоты, р-ры смешивают, фильтруют и разбавляют водой до 1 *л*. При титровании 0,01 н. H_2SO_4 0,01 н. р-ром NaOH с применением КС в качестве индикатора получены точные результаты. А. Немодрук

69092. **Механизм адсорбционного индикаторного перехода метанилового желтого. Пунгор, Рокошиньи** (Mechanismus der Adsorptionsindikation des Metanilgelbs. Pungor E., Rokosinyi Hollós E.), Z. analyt. Chem., 1957, **156**, № 3, 161—169 (нем.)

Механизм (I) исследован с помощью фотометрич. и полярографич. методов. Метаниловый желтый (I) в присутствии ионов J^- практически не адсорбируется на поверхности осадка AgJ. При незначительном избытке ионов Ag^+ адсорбция I становится значительной и при определенной конц-ии ионов Ag^+ достигает предельного значения. Адсорбция I осадком AgJ сопровождается изменением окраски, характер которой сильно зависит от pH р-ра. В нейтр. среде в присутствии ионов J^- индикатор обладает желтой окраской, а в присутствии ионов Ag^+ осадок AgJ окрашивается в красный цвет вследствие образования на его поверхности осадка, состоящего из Ag-соли I и недиссоциированных молекул I. При pH 10,3—10,7 красная окраска переходит в коричневато-желтую в результате образования Ag_2O на поверхности осадка. При pH 2,5—3,6 в присутствии ионов J^- наблюдается переход желтой окраски осадка AgJ в голубую, в то время как переход окраски самого I имеет место только при pH 1,2—2,3. При избытке ионов J^- иминогруппа I переходит в четвертичную аммониевую группу. Изменение окраски наступает вследствие присоединения протона. А. Немодрук

69093. **Стандартные реактивы в титриметрическом анализе. Хан Цзу-кан** Хуасюэ шицзе, 1957, **12**, № 2, 55—58 (кит.)

Чистое металлич. серебро рекомендовано как основной стандарт, а Na_2CO_3, NaCl и J_2, как рабочие стандарты. Сун Ин-чжу

69094. **Йодометрическое определение йодата, бромата и бихромата в присутствии меди. Сатьяна-**

раянамуртхи, Састри (Iodometric determination of iodate, bromate and dichromate in the presence of copper. Satyanarayanamurthy R. V. V., Sastry M. N.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 2, B83—B85 (англ.)

JO_3^-, BrO_3^- и $Cr_2O_7^{2-}$ определяют йодометрич. методом после связывания Cu в комплекс с комплексоном III. Для определения JO_3^- и Cu к р-ру, содержащему 0,3—0,7 ммоля JO_3^- и 1,9—4,9 ммоля $CuSO_4$, добавляют 20 *мл* 10%-ного р-ра KJ, 2 *мл* CH_3COOH и р-р комплексона III ($\geqslant$1 ммоля на 1 ммоль Cu). Прозрачный р-р титруют стандартным р-ром $Na_2S_2O_3$ по крахмалу. Для определения Cu, связанной в комплексонат, к смеси добавляют 5—10 *мл* HCl и через 2 мин. оттитровывают выделившийся J_2. Для определения BrO_3^- в присутствии Cu к р-ру (0,04—0,90 ммоля BrO_3, 0,3—1,99 ммоля $CuSO_4$) добавляют 1 *мл* 4 н. HCl или H_2SO_4, 0,5 *мл* 2,5%-ного р-ра молибдата аммония, 10 *мл* 20%-ного р-ра KJ, 20 *мл* 0,1 *M* р-ра комплексона III и 20 *мл* воды. Выделившийся J_2 определяют, как обычно. Результаты определения Cu описанным выше методом завышены. Для определения $Cr_2O_7^{2-}$ к р-ру (0,08—0,80 ммоля $Cr_2O_7^{2-}$, 0,1—1,14 ммоля Cu) добавляют 10 *мл* 6 н. CH_3COOH, 20 *мл* 20%-ного р-ра KJ, 15 *мл* 0,1 *M* комплексона III и 20 *мл* воды. Выделившийся J_2 определяют, как описано выше, и рассчитывают содержание $Cr_2O_7^{2-}$. Результаты определения Cu описанным выше методом сильно отличаются от теоретич. данных. И. Каринская

69095. **Ванадатометрия. Определение арсенита. Применение однохлористого йода и четырехокиси осмия в качестве катализаторов. Рао, Говда, Рао** (Vanadametry. Estimation of arsenite — Use of iodine monochloride and osmium tetroxide as catalysts. Rao K. Bhaskara, Gowda H. S., Rao G. Gopala), Z. analyt. Chem., 1957, 156, № 3, 180—184 (англ.)

Определение арсенитов (I) окислением их избытком NH_4VO_3 (II) в присутствии JCl в качестве катализатора с последующим титрованием избытка II р-ром $FeSO_4$ и применением дифенилбензидина (III) в качестве индикатора в соответствии с ранее предложенным методом (Tsubaki I., J. Chem. Soc. Japan, 1945, 66, 10) оказалось невозможным, так как III в присутствии JCl не может служить индикатором и окисление I в условиях проведения р-ции не заканчивается даже через 48 час. При повышении конц-ии H_2SO_4 до 8 н. окисление I заканчивается в течение 15—20 мин. при применении 1 *мл* 0,005 *M* р-ра JCl. Избыток II титруют р-ром $FeSO_4$ с применением N-фенилантраниловой к-ты, на индикаторное действие которой присутствие JCl не влияет. Окисление I с помощью II катализируется также OsO_4. К анализируемому р-ру прибавляют избыток II, 1 *мл* H_2SO_4 (1 : 3) и 0,2 *мл* 0,01 *M* р-ра OsO_4, разбавляют водой до 50 *мл* и нагревают на кипящей водяной бане. Охлаждают, прибавлением H_2SO_4 (1 : 3) кислотность р-ра доводят до 1,0 н. и избыток II титруют р-ром $FeSO_4$, применяя в качестве индикатора III, индикаторному действию которого OsO_4 не мешает. Ошибка определения I как с применением JCl, так и $OsO_4 < 0,5\%$. А. Немодрук

69096. **Применение внутрикомплексных соединений для маскировки и экстракции в аналитической химии. Киннунен** (Kelaattien käyttö analyyttisissa naamioimis- ja ekstrahoimismenetelmissä. Kinnunen Jorma), Suomen kem., 1957, 30, № 3, A57—A67 (финск.)

Обзор. М. Тойкка

69097. **Осаждение металлов при помощи моно- и дифениларсиновых кислот. Пич** (Metallfällungen mit Mono- und Diphenylarsinsäure. Pietsch R.), Mikrochim. acta, 1957, № 2, 161—166 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучены условия взаимодействия между моно- (I) и дифениларсиновыми (II) к-тами и рядом ионов металлов; приведены значения pH начала осаждения и отмечены окраски осадков. Осадки (за исключением полученного для Sn) с I хорошо фильтруются; осадки Cu и Ag являются кристаллич. Осадки, полученные с II, порошкообразны для Co^{2+} и Cu^{2+}, хлопьеобразны и хорошо фильтруются для W (6+), Fe^{2+}, Sn^{2+} и Sn^{4+}, Zr, Th, Sn, Bi, Y, Cr, Ni, Fe^{3+} и In хорошо осаждаются обеими к-тами, число фенильных групп не оказывает влияния на процесс осаждения. Для Hg, Cd, Ce, Ag, Zn, Fe^{2+}, La, Cu, Ca, Mn, Co, Pb, Al и Mg введение 2-й фенильной группы ведет к повышению pH начала осаждения. Полученные результаты табулированы. И. Каринская

69098. **Изучение взаимодействия тионалида с платиновыми металлами и применение полученных соединений в анализе. Пшеницын Н. К., Прокофьева И. В.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 3, 569—575

Исследовано осаждение Rh, Ir, Pd и Pt тионалидом (I). При добавлении 1—2%-ного уксуснокислого р-ра I к р-ру хлrandородиата натрия, содержащему небольшое кол-во NaCl и HCl (pH 0,6), выделяется желтый осадок $Rh(C_{12}T_{10}ONS)_3$, нерастворимый в кипящей соляной к-те, аммиаке, р-ре NaOH и спирте. Присутствие больших кол-в HCl в р-ре препятствует осаждению Rh, образующийся осадок не имеет постоянного состава и содержит переменное кол-во Cl. Из 10 н. HCl Rh не осаждается. Для колич. определения Rh удаляют HCl упариванием на водяной бане, остаток растворяют в воде, добавляют р-р I и кипятят 30 мин. Содержание Rh рассчитывают из веса осадка (коэф. пересчета 0,136) или после прокаливания взвешивают металлич. Rh. Подкисление H_2SO_4 или CH_3COOH (до 20%) не сказывается на результатах осаждения Rh. Для осаждения Ir из р-ров хлороиридата натрия его восстанавливают до хлороиридита и в отсутствие HCl осаждают добавлением р-ра I. Желтый осадок имеет состав $Ir(C_{12}H_{10}ONS)_3$. Ir определяют взвешиванием осадка или взвешиванием металлич. Ir после прокаливания осадка и восстановления. Pd с I образует желтый осадок, по составу близкий к $Pd(C_{12}H_{10}ONS)_2$. Небольшое кол-во HCl не мешает. В отличие от других платиновых металлов Pd с I образует осадок, растворимый в бензоле. Pd определяют взвешиванием в виде металлич. Pd после прокаливания осадка с последующим восстановлением. Pt с I образует светло-желтый осадок, по составу близкий к $Pt(C_{12}H_{10}ONS)_4$. После прокаливания осадка взвешивают металлич. Pt; HCl мешает. Относительная ошибка при определении Rh, Ir, Pd и Pt в среднем составляет 1—3%. А. Немодрук

69099. **Изучение кислотных и восстановительных функций гидразинсульфата в йодат-йодидной смеси. Дешмукх, Бапат** (Study of acid and reductant functions of hydrazine sulphate by iodate-iodide mixture. Deshmukh G. S., Bapat M. G.), Z. analyt. Chem., 1957, 156, № 4, 269—272 (англ.)

Гидразинсульфат (I) в щел. буферном р-ре легко взаимодействует с йодом, восстанавливая его до йодида. В кислой среде I не реагирует с йодом. При взаимодействии I с избытком йодат-йодидной смеси (ИИС) в кислой среде (1—2 н. H_2SO_4) 1 молекула I выделяет 2 атома йода (I при этом окисляется с выделением N_2). Йод определялся титрованием р-ром $Na_2S_2O_3$ или р-ром As_2O_3 в присутствии смеси буры и борной к-ты. Этим способом было изучено взаимодействие ИИС с I при различных кислотностях. Выявлена интересная особенность I в связи с его различным отношением к ИИС и йоду, вследствие чего он

одновременно может являться как титруемым в-вом (при определении йодата в ИИС), так и титрантом (для определения йода, образующегося при взаимодействии йодата с йодидом в кислой среде). Разработаны условия применения I для титрования йода в щел. буферной смеси. А. Немодрук

69100. **О комплексометрическом титровании. Антикайнен** (Kompleksometrisen titrauksen perusteista. Antikainen P. J.), Suomen kem., 1957, **30**, № 2, A27—A34 (финск.)

Обзор.

69101. **Кальцеин как индикатор при титровании кальция этилендиаминтетраацетатом. Таккер** (Calcein as an indicator for the titration of calcium with ethylenediaminetetra-acetate. Tucker B. M.), Analyst, 1957, **82**, № 973, 284—285 (англ.)

При титровании Ca^{2+} этилендиаминтетрауксусной к-той в присутствии кальцеина (I) (флуоресцеинкомплексон) при pH > 12 флуоресценция р-ра переходит из ярко-зеленой в розовато-оранжевую, хорошо видимую при рассеянном дневном свете. Добавление тимолфталеина повышает отчетливость перехода цвета флуоресценции; рекомендуется употреблять тонко-растертую смесь 0,2 *г* I, 0,12 *г* тимолфталеина и 20 *г* KCl. При объеме титра 50 *мл* вводят 10 *мг* порошкообразного индикатора. Описанный порошкообразный индикатор применяли и при титровании Mg^{2+}, но конечная точка является менее отчетливой, чем при употреблении *о*-крезолфталеинкомплексона или эриохрома черного Т. При определении Ca^{2+} в смеси с Mg^{2+} к нейтр. аликвотной порции исследуемого р-ра (~25 *мл*) добавляют 1 *мл* 20%-ного р-ра сахарозы, 2 *мл* 0,2 *М* Na_2CO_3 и 1 каплю 0,05%-ного р-ра нильского голубого А, вводят по каплям 10%-ный р-р NaOH до перехода окраски в розовую плюс 2—2,5 *мл* р-ра NaOH. Добавляют 10 *мг* порошкообразного индикатора и титруют. И. Каринская

69102. **Прибор для оптического определения конечной точки титрования кальция и магния комплексоном III. Вальраф** (Gerät zur optischen Endpunktbestimmung bei der Calcium- und Magnesium-Titration mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA). Wallraf M.), Z. analyt. Chem., 1957, **156**, № 5, 332—335 (нем.)

Источник света (электрич. лампа 6 *в*, 50 *вт*) помещается в фокусе двояковыпуклой линзы. Пучок света проходит через интерференционный фильтр и стакан с титруемым р-ром и падает на селеновый фотоэлемент. Фототок регистрируется зеркальным гальванометром. Перемешивание при титровании осуществляется магнитной мешалкой. Н. Будяк

69103. **Определение хрома, железа и алюминия этилендиаминтетрауксусной кислотой при одновременном присутствии всех трех катионов. Патцак, Доплер** (Die Bestimmung von Chrom, Eisen und Aluminium mit Äthylendiamintetraacetat bei gleichzeitiger Anwesenheit aller drei Kationen. Patzak R., Doppler G.), Z. analyt. Chem., 1957, **156**, № 4, 248—257 (нем.)

Определение Cr(3+), Fe(3+) и Al с помощью этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) при их одновременном присутствии основано на достаточно большом различии в прочностях образуемых I комплексов с Cr(3+) и Fe(3+) по сравнению с комплексом Al в зависимости от pH и т-ры, а также на способности Cr(3+) вступать во взаимодействие с I практически только при нагревании. Предварительно отделяют Cu и As осаждением H_2S. Отделение от других катионов достигается осаждением р-ром NH_4OH или бариево-карбонатным методом. Полученный осадок гидроокисей Cr, Fe и Al растворяют в возможно малом кол-ве HCl и в мерной колбе (емк. 100—250 *мл*) разбавляют водой до метки. К аликвотной части (АЧ) р-ра, содержащей ≤20 *мг* суммы Cr, Fe и Al, добавляют 10 *мл* ацетатного буфера (pH 5,0) и избыток 0,01 *М* р-ра I. Смесь (объем которой не должен превышать 100 *мл*) кипятят 5 мин., охлаждают до 40° и избыток I оттитровывают 0,01—0,10 *М* р-ром $FeCl_3$. Кол-во израсходованной I соответствует содержанию суммы Cr, Fe и Al. К такой же АЧ р-ра прибавляют 2—3 *мл* ацетатного буфера (pH 5,0), добавляют такое же кол-во р-ра I, как и в предыдущем случае, и кипятят 5 мин. Охлаждают до 50—60°, добавляют 10 *мл* монохлорацетатного буфера (pH 1,5) и при указанной т-ре титруют избыток I 0,01—0,10 *М* р-ром $FeCl_3$. По израсходованному кол-ву I определяют сумму Fe и Cr. Для определения Fe к такой же АЧ р-ра добавляют 10 *мл* монохлорацетатного буфера (pH 1,5), такое же кол-во р-ра I, как и в предыдущем случае, нагревают до 50° и избыток I титруют 0,01—0,10 *М* р-ром $FeCl_3$. Предложенный метод определения Cr, Fe и Al в их смесях иллюстрирован примерами, подтверждающими высокую точность определения каждого из элементов. А. Немодрук

69104. **О применении комплексона в анализе руд. Гундлах** (Über die Verwendung von «Komplexon» in der Erzanalyse. Gundlach Heinz), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1957, **10**, № 4, 177—182 (нем.)

Разработаны ускоренные методы определения основных составных частей ряда горных пород с применением комплексона III (I). Для устранения мешающего влияния прочих элементов при определении Ca и Mg в карбонатных породах (мел, доломит) добавляют Na_2S и KCN и р-ром I титруют сумму Ca и Mg, применяя в качестве индикатора эриохром черный Т (II). Ca титруют р-ром I в присутствии мурексида (III). Mg определяют по разности. В случае высокого содержания Fe после прибавления Na_2S выпадает обильный осадок, мешающий установлению конечной точки. Для устранения этой помехи добавляют NH_4Cl и осаждают Fe аммиаком в виде $Fe(OH)_3$. Осадок еще раз переосаждают и в фильтрате, как выше указано, определяют содержание Ca и Mg. Для определения Fe осадок $Fe(OH)_3$ растворяют в к-те и титруют р-ром I. Для определения Zn, Pb, Fe и Cd в цинковой обманке осаждают Pb в виде $PbSO_4$, осадок растворяют в р-ре I, избыток которого оттитровывают р-ром $MgCl_2$. После отделения Fe в виде $Fe(OH)_3$ к аликвотной части (АЧ) фильтрата прибавляют NH_2OH для восстановления Cu(2+), 1,2-диоксибензол-3,4-дисульфокислоту (для маскировки Ti и Al) и NaF (для маскировки щел.-зем. и редкоземельных элементов) и титруют сумму Zn и Cd р-ром I, применяя II в качестве индикатора. Затем прибавляют дитиокарбамат натрия для осаждения Cd. Освободившийся при этом I титруют р-ром Mg. В свинцовом блеске Pb и Fe определяют, как указано выше. Для определения Cu АЧ фильтрата титруют р-ром I при pH ~8, используя в качестве индикатора III. В присутствии Zn его титруют р-ром I совместно с Cu. К другой АЧ фильтрата прибавляют р-р тионалида, осадок тионалидата меди отфильтровывают и в полученном фильтрате титруют Zn р-ром I в условиях, указанных при его определении в цинковой обманке. Содержание Cu находят по разности. Аналогично определяют Cu и Zn в медной руде. А. Немодрук

69105. **Экстракция α-нитрозо-β-нафтолата уранила и отделение урана от ванадия и железа. Алимарин И. П., Золотов Ю. А.**, Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 2, 176—180 (рез. англ.)

U(6+) количественно экстрагируется из водн. р-ров органич. р-рителями, не смешивающимися с водой, в виде α-нитрозо-β-нафтолата. Найдены оптимальные условия экстракции α-нитрозо-β-нафтолата уранила. Наилучшими экстрагентами для извлечения являются

изоамиловый спирт, *н*-бутиловый спирт и этилацетат; *н*-бутиловый спирт и этилацетат полностью экстрагируют U при pH 3,0—8,5, изоамиловый спирт при pH 4,5—7,5. Показана возможность отделения U от V и Fe путем экстракции U в виде α-нитрозо-β-нафтолата изоамиловым спиртом из нейтр. р-ров после добавления комплексона III. В. Сазанова

69106. Отделение некоторых катионов от трехвалентного железа на оксицеллюлозах. Иванов В. И., Леншина Н. Я., Иванова В. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 4, 518—519

На оксицеллюлозе отделяют ионы Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Ca, Ba или Al^{3+}, от ионов Fe^{3+}. pH р-ра, при котором происходит полное поглощение какого-либо иона оксицеллюлозой, лежит вблизи значения pH осаждения соответствующей гидроокиси.

В. Сазанова

69107. Кинетика электролиза следов металлов с одновременным выделением водорода. Кориу, Ире, Курсье (Cinétique d'électrolyse de traces métalliques avec dégagement simultané d'hydrogène. Coriou H., Huré J., Coursier J.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 4, 357—364 (франц.; рез. англ., нем.)

Доля катиона, извлеченного путем электролиза из сернокислого р-ра за время t, определяется ур-нием: $\tau_i = 1 - \exp(-\lambda t)$ (1), в котором функция λ зависит от поверхности катода S, объема р-ра V, числа электронов, участвующих в катодном процессе n, заряда катиона Z и его подвижности m_i, от общей плотности тока, проходящего через ячейку I, от конц-ии H_2SO_4 c и от подвижности ионов H^+ (m_{H^+}) и HSO_4^- (m_-). Величина λ определяется соотношением $\lambda = S/nFV\,[k + Zm_iI/(m_{H^+}m_-) \cdot C_{H_2SO_4}]$ (2), в котором k — постоянная. При выделении Cu из р-ра с начальной конц-ией Cu^{2+} 10γ/*мл* и конц-ией H_2SO_4 1 н. ур-ние (1) точно выполняется. Эксперим. точки графика зависимости $\lg(1-\tau_i)$ от t при электролизе с Pt- или Hg-катодом укладываются на прямую. В соответствии с ур-нием (2), величина 1/λ линейно возрастает с увеличением V при электролизе с Pt- и Hg-катодом. С возрастанием I λ сначала линейно увеличивается, если выделение ведется на Hg-катоде. При электролизе на Pt-катоде график $\gamma = f(I)$ вообще не имеет линейного участка. В связи с относительно большим ростом m_i по сравнению с m_{H^+} с повышением т-ры скорость электролич. выделения Cu увеличивается. Повышение вязкости р-ра введением добавок глицерина замедляет выделение Cu. С возрастанием конц-ии H_2SO_4 λ несколько понижается. С увеличением скорости обновления катодной Hg λ возрастает до определенного предела, который в случае выделения Cu достигается при скорости обновления ~1 *мл/час*. Перемешивание оказывает значительное влияние на кинетику выделения Cu только при электролизе с Hg-катодом. Н. Полянский

69108. Метод точного определения железа и окислителей. Кангро, Пипер (Eine Methode zur Präzisionsbestimmung von Eisen und von Oxydationsmitteln. Kangro W., Pieper H.), Z. analyt. Chem., 1957, 155, № 3, 169—183 (нем.)

Ранее предложенное точное определение (ТО) Fe и его окислов методом внутреннего электролиза (РЖХим, 1956, 47305) применено для ТО Fe(3+) и некоторых окислителей (I). Определение основано на внутреннем электролизе галогенидов железа. Катодом служит Pt-электрод, анодом — взвешенная Ag-пластинка. Разность потенциалов, возникающая между электродами, в присутствии мол. смеси $FeCl_3$ с $FeCl_2$ составляет +0,55 *в*, $FeBr_3$ с $FeBr_2$ +0,70 *в* и FeJ_3 с FeJ_2 +0,92 *в*. На Pt-катоде галогенид Fe(3+) восстанавливается до галогенида Fe(2+); освобождающийся атом галоида образует на аноде галогенид Ag. Электролит состоит из 150—200 *мл* воды (не содержащей растворенного O_2), 2 *мл* конц. HCl и 2 *г* KJ. К нему прибавляется анализируемый р-р, содержащий 0,3—1 *г* Fe(3+). Электролиз проводится в закрытом стакане под током CO_2. Конец электролиза определяется по падению силы тока во внешней цепи. Привес анода эквивалентен кол-ву Fe(3+). Применяя точное взвешивание (±0,02 *мг*), Fe(3+) определяют со средней относительной ошибкой (СО) ± 0,01%. Для определения J в электролит добавляют 2 *г* $FeCl_2$ и 15—25 *мл* анализируемого р-ра J_2 (содержащего 0,4—0,7 *г* J и 5-кратное кол-во KJ). СО не превышает ±0,02%. Для определения I ($KMnO_4$, $KBrO_3$, KJO_3 и $K_2Cr_2O_7$) к р-ру электролита, содержащему те же кол-ва KJ и $FeCl_2$, прибавляют аликвотную часть р-ра I. Получаемые результаты завышены. СО зависит от природы I и для каждого из них постоянна (с точностью ±0,02%). Высказано предположение, что возможным источником этой ошибки является хим. образование AgJ, частично имеющее место одновременно с его электрохим. образованием, что подтверждается кулонометрич. определением выделившегося Ag в Ag-кулометре во внешней электрич. цепи. Предложено упрощенное ТО Fe(3+), выполняемое при помощи только одного Pt-электрода, одна половина которого покрыта Ag. СО в данном случае составляет 0,07%. Метод упрощенного ТО применим также для определения Fe(3+) в присутствии Zn, Al и Ni. А. Немодрук

69109. Алюминиевый индикаторный электрод в кислотно-основных потенциометрических титрованиях. Скарано (The aluminium indicator electrode in acid-base potentiometric titrations. Scarano Elio), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 4, 365—369 (англ.; рез. нем., франц.)

Электроды изготавливают из 99,99%-ной Al-жести толщиной 0,2 *мм*. Перед употреблением электроды предварительно обрабатывают одним из двух способов. По первому способу их погружают на глубину 2—3 *см* в р-р KCN (20 *г/л*) + NaOH (40 *г/л*) и при Pt-катоде в течение 5 мин. пропускают ток от источника 4,5 *в*. Блестящие пластинки тщательно промывают водой, на 2 мин. погружают в кипящую воду, а затем на 10—20 час. в разб. р-р бифталата калия (I). Обработка по второму способу начинается с пропускания тока в тех же условиях. Но после промывания водой электрод погружают на несколько минут в кипящий насыщ. Na_2HPO_4. Для титрования пригодны только блестящие электроды с однородной поверхностью; применяют их однократно. Эти электроды использованы при титровании I р-рами NaOH различных конц-ий (0,01—0,2 н). Полученные результаты хорошо согласуются с данными определения титра NaOH титрованием I по фенолфталеину. Поэтому автор считает возможным использовать Al-электрод в качестве индикаторного при кислотно-основных потенциометрич. титрованиях. Кривые титрования, полученные с Al-электродами после их обработки по первому способу, напоминают по форме кривые титрования с Sb-электродом. Кривые титрования с электродами, обработанными по второму способу, имеют больший наклон вблизи точки эквивалентности. Потенциал Al-электрода очень сильно меняется с pH р-ра. Так, при титровании 13 *мг* I 0,01 н. р-ром NaOH потенциал изменяется от —430 до —1680 *мв*, т. е. в 3,67 раза больше, чем у Sb-электрода. После добавления NaOH потенциал устанавливается за 5—40 мин. Скорость перемешивания р-ра и характер предварительной обработки влияют на потенциал.

Н. Полянский

69110. Применение цинкфосфатного электрода в потенциометрическом анализе. Иванова З. И., Коваленко П. Н., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 2, 181—184 (рез. англ.)

Совместно присутствующие Ca и Mg титруют р-ром фосфата щел. металла с цинкфосфатным электродом 2-го рода. Показано, что обычные ошибки титрования элиминируются, если титрование ведется по методу двойных добавок. Цинкфосфатный электрод позволяет определять 35 *мг/л* Ca с точностью от 0 до ±2,8% и 80 *мг/л* Mg с точностью от 0 до ±1,87%. В. Сазанова

69111. Хронопотенциометрический анализ с использованием расплавленной смеси хлорида лития с хлоридом калия. Лейтинен, Фергусон (Chronopotentiometric analysis in fused lithium chloride — potassium chloride. Laitinen H. A., Ferguson W. S.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 1, 4—9 (англ.)

Выполнено хронопотенциометрич. восстановление хлоридов Bi (3+), Cd (2+), Ag (1+) и Cu (1+) в эвтектич. смеси Li Cl-KCl при т-ре 450°. В качестве индикаторных электродов использовали Pt-проволоку различных диаметров, в качестве рабочего электрода — Pt-фольгу, а в качестве электрода сравнения — Pt-фольгу, находящуюся в состоянии равновесия в разб. р-ре соли Pt(2+) в расплавленном р-рителе. Доказана применимость ур-ния $t^{1/2} = nF\pi^{1/2}D^{1/2}C / 2i_0$ (C и D — соответственно конц-ия и коэф. диффузии деполяризатора, i_0 — плотность тока) для процесса восстановления $BiCl_3$, $CdCl_2$, AgCl и CuCl. Ур-ние $(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - \tau^{1/2} = n_2F\pi^{1/2}D^{1/2}C_2 / 2i_0$ (C_2 — конц-ия 2-го деполяризатора, τ_1 и τ_2 — соответствено время перехода для 1-го и 2-го деполяризаторов) применимо для процесса восстановления смеси $BiCl_3$=AgCl и $BiCl_3$=CuCl. Коэф. диффузии Bi (3+), Cd (2+), Ag (1+) и Cu (1+) соответственно равны 0,6; 1,7; 2,6; и $3,5 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*. Хронопотенциометрич. анализ в расплавленных солях с использованием указанных электродов может быть выполнен с точностью ± 2,6%. Т. Леви

69112. Спектральный анализ по методу профиляжа. Брекпот, Клиппелейр (L'analyse spectrale directe par profilage. Breckpot R., Clippeleir C. de), 17-e Congr. G. A. M. S. Paris, 1954, 179—187 (франц.)

Описана методика анализа, основанная на прямой фотоэлектрич. регистрации контуров спектральных линий. Смещение спектра относительно выходной щели производится путем механич. перемещения входной щели. Дисперсия прибора 3,8 А/*мм* при 2135 А. Ширина выходной щели 20 μ, входной щели 10 μ. Линии регистрируются последовательно; для регистрации каждой линии требуется 20 сек. Метод применен для анализа томасовской стали на содержание Mn, C, P, Cu и Si. Первые 2 элемента определяли в искровом разряде, последние 3 — в дуговом. При определении 0,02—0,1% P получена квадратичная ошибка воспроизводимости, равная 0,0043%. В. Налимов

69113. Применение эмиссионного спектрального анализа в агрономии. Пента (Quelques applications de la spectrographie d'émission en agronomie. Pinta Maurice), 17-e Congr. G. A. M. S. Paris, 1954, 153—169 (франц.)

Описано применение пламенной фотометрии для определения Na, K, Ca, Mg, Li, Rb, Cs, Sr и Ba в экстрактах почв и растений. Определение Ni, Co, Mo, Zn, Ti и в некоторых случаях Fe и Al производят в дуге постоянного тока. В. Налимов

69114. К вопросу о колориметрическом определении фосфора и кремния в виде восстановленных гетерополимолибдатов. Бабко А. К., Евтушенко Л. М., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 4, 423—427

Изучено влияние конц-ии к-ты на фотометрич. определение P и Si при восстановлении соответствующих гетерополикислот при помощи Sn(2+) и Fe(2+). Нижний предел кислотности ограничен восстановлением свободного молибдата и зависит от природы восстановителя. В случае применения Sn(2+) конц-ия H_2SO_4 должна быть > 0,8 н., а в случае применения Fe(2+) > 0,25 н. Верхний предел конц-ии к-ты ограничен разложением гетерополикислот и зависит от природы центрального иона. Для фосформолибденового комплекса при конц-ии H_2SO_4 > 0,9 н. заметно ослабляется интенсивность окраски независимо от вида восстановителя; кремнемолибденовый комплекс более устойчив к повышению конц-ии к-ты. Фосформолибденовый комплекс при восстановлении Sn(2+) характеризуется более сильным светопоглощением, чем при восстановлении Fe(2+), однако в первом случае необходимо создавать конц-ию к-ты в очень узком интервале. В. С.

69115. Термохимические титрования. Титриметрическое определение энтальпии. Джордан, Аллеман (Thermochemical titrations. Enthalpy titrations. Jordan Joseph, Alleman T. G.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 1, 9—13 (англ.)

Описано титриметрич. определение теплоты р-ции комплексообразования между катионами 2-валентных металлов (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} и Mg^{2+}) и 4-замещ. натриевой солью этилендиаминтетрауксусной к-ты (I). Опыты вели с ранее описанным автоматич. аппаратом для титрования (РЖХим, 1953, 5213), модифицированным для 30-кратного повышения чувствительности сигнала, регистрирующего т-ру. При всех опытах мол. конц-ия титранта была в 100 раз больше мол. конц-ии титрата, помещенного в сосуде Дьюара (0,01 *M* р-р I титровали 1 *M* р-рами катионов). ΔH вычисляли по ф-ле $\Delta TQ/N_m$, где ΔT (в °С) — изменение т-ры, соответствующее образованию N_m молей комплекса, Q — константа ячейки (в *ккал* на 1° С); установлено, что ΔH (*ккал/моль*) для р-ции комплексообразования Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} и Mg^{2+} при 25° соответственно равен 12,8; —9,2; —8,2; —7,4; —5,7; —4,6; —4,2 и +5,5. Приведенные результаты удовлетворительно сходятся с данными метода, основанного на прямых калориметрич. измерениях. Для аналитич. измерений рекомендуется экстраполировать ординату кривой титрования (объем титранта — т-ра) к нулевому значению. Метод позволяет определить сумму Ca^{2+} + Mg^{2+} комплексометрич. титрованием и выполнить титриметрич. определение жесткости воды. Метод применим для анализа р-ров с конц-ией $> 5 \cdot 10^{-4}$ *M*; воспроизводимость результатов ~ 3%. Т. Леви

69116. Применение диффракции электронов в химическом анализе. Ямагути (Ein Verfahren der Elektronenbeugung zur chemischen Analyse. Yamaguchi Shigeto), Z. analyt. Chem., 1957, 154, № 1, 28—31 (нем.)

Различие в поведении пучков жестких (~ 0,03А) и мягких (~ 0,05А) электронов при соприкосновении с кристаллами, состоящими из атомов с высокой степенью упорядоченности или из более легких атомов, использовано для оценки различных неорганич. в-в. Опыты проводили с механич. смесями ThO_2-MgO (1 : 1), ThO_2-NaF и ThO_2-NiO. Установлено, что с изменением λ с 0,047 до 0,028 А относительная интенсивность линии Th усиливается, а интенсивность линии Ni остается практически постоянной. Для оценки характеристич. для данного элемента линий рекомендуется получать электронограммы при 2 различных λ. Т. Леви

69117. Полуавтоматический прибор для анализа газов. Колобихин В. А., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 4, 500—501

Разработан полуавтоматич. прибор на базе аппарата Орса. Результаты определения олефинов на полуавтоматич. приборе и в аппарате Орса хорошо совпадают. В. Сазанова

69118 К. Труды 17-го конгресса Объединения по разработке и развитию спектрографических методов

анализа продуктов металлургического производства, состоявшегося 23—25 июня 1954 г. в Париже (17-e Congrès. Groupement pour l'avancement des méthodes d'analyse spectrographique des produits métallurgiques tenu les 23—25 juin 1954 à Paris. Paris, 1954, 479 p., ill.) (франц.)

Приведены следующие доклады: Жаккино (Jacquinot Pierre). Некоторые перспективы развития спектрографической аппаратуры. Зюсман (Suessmann G.). Осветительная оптическая система в спектрографе «Новая Зеландия». Бле (Blet G.). Некоторые соображения о применении фотоэлементов в спектрографии. Бле (Blet G.). Осциллографическая регистрация спектров. Лопес-де-Аскона, Асенси-Альварес-Аренас (Lopez de Azcona J.-M., Asensi Alvarez Arenas). Влияние структурных составляющих стали на величины ΔS (см. реф. 69186). Рикар (Ricard R.). Спектрографическое определение кремния. Руир (Rouir E.-V.). Проблема эталонов в спектрохимии. Хуттер (Hutter J.-C.). Количественный спектральный анализ глинозема; влияние добавок графита на излучение спектров примесей (см. реф. 69184). Пента (Pinta Maurice). Применение эмиссионного спектрального анализа в агрономии (см. реф. 69113). Терьен (Terrien Jean). Эталоны длин волн. Брекпот, Клиппелейр (Breckpot R., Clippeleir C. de). Спектральный анализ по методу профиляжа (см. реф. 69112). Жан (Jean M.). Применение спектрофотометрии для анализа различных сплавов. Марешаль (Marechal Jean R.). Применение спектрографических методов для изучения старинных сплавов. Парио, Аршинар (Pariaud Jean-Charles, Archinard Pierre). Наблюдение органических молекул при больших разведениях. Инфракрасные спектры поглощения ацетона и метилового спирта в газообразном состоянии. Бертон (Berton A.). Простой фотометр для инфракрасной области спектра и его применение в химическом анализе. Герен (Guerin Pierre). Новый метод фотоэлектрической спектрофотометрии с прямой регистрацией интенсивности источника в предположении постоянства распределения энергии. Фавр, Монно (Favre J., Monnot M.). Простая система регистрации для спектрофотометра Бекмана. Гепе (Guepet M.). Анализ бинарной смеси и характеристика гомологов методом инфракрасной спектрографии. Колмесхате (Kolmeschate J. van). Соображения о выборе денситометра.
Т. Гуревич

69119 Д. Исследования в области аналитической химии ванадия. Золотавин В. Л. Автореф. дисс. докт. хим. н., Уральский фил. АН СССР, Свердловск, 1957

См. также: Методы анализа: хроматографич. 68117, 68527, 68528, 69234; спектральные 69216, 69217; рентгеновский 68628; кормов 23128Бх, 23142Бх. Титрование: кондуктометрич. 69227, 68670; кулонометрич. 69228. Др. вопр.: аналитич. методы в фармацевтич. лабор. 69984; сахариметрия и меркуриметрия в аналитич. проблемах 23140Бх.

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

69120. О новом реактиве на натрий. Беренштейн А. В., Фрегер С. В., Почвоведение, 1957, № 2, 126—127

Mg-соль 1,8-нафтиламинсульфокислоты (I), предложенная недавно в качестве реактива на Na (РЖХим, 1953, 7113), применена для определения Na в почве. К навеске 25—100 *г* почвы прибавляют 10% $CaCO_3$ и 1 *л* воды. Через суспензию в течение 2,5—3 час. пропускают CO_2 и на следующий день фильтруют. 200 *мл* фильтрата упаривают досуха, остаток обрабатывают горячей водой, снова фильтруют, выпаривают и еще раз повторяют эту обработку. К сухому остатку прибавляют 7 *мл* 12%-ного р-ра I на каждые 10 *мг* Na и такой же объем 96%-ного спирта. Через 2 часа фильтруют, промывают 4—5 раз спиртом, насыщ. Na-солью 1,8-нафтиламинсульфокислоты, и один раз чистым спиртом. Сушат при 105—110°. Фактор пересчета 0,09377. Результаты определения Na с применением I удовлетворительно совпадают с данными, полученными магнийуранилацетатным методом.
А. Немодрук

69121. Кондуктометрическое осадочное титрование калия при помощи тетрафенилборнатрия. Яндер, Анке (Die konduktometrische Fällungstitration des Kaliums mit Natriumtetraphenyloborat $Na[(C_6H_5)_4B]$. Jander Gerhart, Anke Annemarie), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 1, 8—17 (нем.)

Выполнено кондуктометрич. титрование водн. р-ра KCl при 18—20° и pH 5—10 р-ром $Na[C_6H_5)_4B]$. Около 3,5 *г* $Na[C_6H_5)_4B]$ растворяли при перемешивании в 100 *мл* воды, добавляли 1 *г* $Al(OH)_3$, перемешивали 5 мин. и фильтровали через мембранный фильтр. Титрование вели в описанном ранее приборе (Jander G., Pfundt O. Die konduktometrische Maßanalyse. Stuttgart, Ferd. Enike Verl., 1945). 10 *мл* 0,02 н. KCl разбавляли до 40 *мл*; отсчеты снимали через 2 мин. после добавления титранта. Na^+, Ca^{2+} и Mg^{2+} не мешают при соотношении KCl : добавленная соль = 1 : 10, Fe^{3+} — при 2-кратном избытке. NH_4^+ мешает. Описанный метод применен для анализа карналлита; полученные результаты практически совпадают с данными, полученными при весовом определении K в форме $K[(C_6H_5)_4B]$ и перхлоратным методом.
Т. Леви

69122. Ускоренный метод определения калия в минералах. Гурвич И. Г., Ханаев Е. И., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 4, 104—107

Разработан ускоренный способ разложения минералов в расплаве $CaCl_2$. Пробу измельчают до размера частиц 0,25—0,15 *мм*, навеску 0,2 *г* помещают в графитовый тигель (приведена схема прибора), добавляют 1,2 *г* $CaCl_2$, прогревают 20 мин. при 200°, помещают тигель в кварцевую пробирку длиной 400 *мм*, пробирку закрывают, помещают в охлаждающую рубашку с проточной водой, находящуюся в центре индуктора ВЧ-генератора (ЛГ-3-30), и доводят т-ру до 1500—1700°. Плав выщелачивают водой, р-р фильтруют, разбавляют и используют для фотометрирования. В качестве эталонов употребляют 2 р-ра, в которых конц-ия K^+ несколько выше и несколько ниже конц-ии K^+ в испытуемом р-ре. Конц-ия K^+ в испытуемом р-ре должна составлять < 40 *мг/л*, в противном случае концентрационная чувствительность линии (766,5; 769,9 *мμ*) снижается. Распылитель рекомендуется оборудовать металлич. шариком, разбивающим струю распыленной жидкости. Средняя относительная погрешность определения K в мусковите < 0,97%.
И. Каринская

69123. Пламеннофотометрическое определение цезия в висмуте и висмуто-урановых сплавах. Уайлди (The flame photometric determination of caesium in bismuth and bismuth-uranium alloy. Wildy P. C. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1956, № C/R 2114, 14 pp., ill.) (англ.)

Растворяют 1 *г* образца висмута или Bi-N-сплава в 15 *мл* конц. HNO_3 и разбавляют р-р до 100 *мл* дистил. водой. Содержание Cs определяют по интенсивности линии 8521 Å в пламени специально сконструированной горелки. Интенсивность регистрируют с помощью монохроматора типа Хильгера с фотоумножителем 1P28. Заметного влияния содержания U в пределах от 0 до 5% на интенсивность линии Cs не обна-

ружено. Поэтому прибор градуируют по эталонам, приготовленным на основе обычного Bi. Из-за криволинейности градуировочного графика эталонирование производят в узких пределах, близких к определяемой конц-ии, так, чтобы показание прибора для известного образца составляло не менее 50% от всей шкалы. Для интервала конц-ии Cs от 2 до 5% по отношению к твердому в-ву ошибка определения равна ~ 5%, для 0,2—1% ~ **10%**. Б. Львов

69124. Определение лития, натрия и калия в смесях на пламенном фотометре фирмы EEL. Стюарт, Симпсон, Хардуик (The determination of lithium, sodium and potassium in mixtures with the «eel» flame photometer. Stuart W. A., Simpson M., Hardwick W. H.), Analyst, 1957, **82**, № 972, 200—203 (англ.)

В р-ре неизвестного состава с помощью пламенного фотометра определяют приблизительно конц-ии Li, Na и K, не принимая во внимание взаимное влияние этих элементов. После этого разбавляют р-р так, чтобы конц-ия каждого из определяемых элементов была несколько ниже 0,001%. Если конц-ии K, Na и Li различаются больше, чем на порядок, прибегают к нескольким разбавлениям. Исходя из грубой оценки конц-ий элементов в образце, готовят 2 эталона, которые охватывают в небольшом интервале определяемые конц-ии. Сравнивая показания прибора для этих эталонов с показаниями для разб. образцов, точно находят содержание K, Na и Li. Ошибка определения равна ~1%. Авторы подчеркивают необходимость сохранения эталонных р-ров в политеновых сосудах, так как стекло увеличивает содержание Na в р-ре. Б. Львов

69125. Определение гидроокисей щелочных металлов в присутствии щелочных карбонатов методом осаждения. Секереш, Бакач-Полгар (Die Bestimmung von Alkalihydroxyden neben Alkalicarbonaten nach der Fällungsmethode. Szekeres Ladislaus, Bakács-Polgár Elisabeth), Z. analyt. Chem., 1957, **156**, № 3, 194—198 (нем.)

Предложено определение гидроокисей щел. металлов (ГЩМ) титрованием р-ром $ZnCl_2$ в присутствии щел. карбонатов (ЩК) после предварительного прибавления $BaCl_2$. Для определения суммы ГЩМ и ЩК навеску анализируемого в-ва растворяют в воде и титруют 0,1 н. HCl в присутствии метилового оранжевого. Для определения ГЩМ навеску, соответствующую ~ 0,04 *г* NaOH, растворяют в воде (не содержащей CO_2), добавляют 15—20 *мл* 0,1 *М* р-ра $BaCl_2$, 1—2 капли 1%-ного спирт. р-ра фенолфталеина и титруют 0,1 н. р-ром $ZnCl_2$ до исчезновения красного окрашивания р-ра. Величина избытка $BaCl_2$ на результат титрования не влияет. Ошибка определения как ГЩМ, так и ЩК < 1%. Лучшие результаты получают при двойном кол-ве ЩК по отношению к ГЩМ. А. Немодрук

69126. Новые методы отделения меди от молибдена и определения этих двух элементов. Спаку Г., Георгиу Констанца, Хим. ж. Акад. наук РНР, 1956, **1**, № 1, 15—20

Предложены два метода определения Cu и Mo в р-рах. 1. Нейтр. или слабокислый анализируемый р-р обрабатывают при 60° избытком р-ра H_2SO_3, затем избытком NH_4SCN. $Cu_2(SCN)_2$ отфильтровывают, промывают водой, подкисленной H_2SO_3, водой, спиртом и эфиром. Из фильтрата кипячением удаляют H_2SO_3, выпаривают, обрабатывают 1 *мл* HNO_3 и избыток HNO_3 удаляют нагреванием с 1 *мл* H_2SO_4. Mo в р-ре определяют титриметрич. методом, основанным на восстановлении Mo(6+) до Mo(3+) электролитич. Cd; затем восстанавливают при помощи Mo(3+) Fe(3+) до Fe(2+) и определяют последний титрованием $KMnO_4$. Возможно также определение Mo гравиметрич. методом после нейтр-ции NH_4OH по метиловому красному и осаждения в форме оксихинолината в среде CH_3COONH_4. 2. Cu осаждают в присутствии винной к-ты в форме $[CuPy_2(SCN)_2]$; фильтрат нейтрализуют NH_4OH в присутствии ализарина S при pH 3,7—5,2 и осаждают Mo в форме оксихинолината. Описанные методы достаточно точны и применимы для анализа руд и соединений Mo. И. Каринская

69127. Быстрый метод определения микрограммовых количеств серебра в глете и свинцовом сурике. Дикер, Джонсон (A rapid method for the determination of microgram quantities of silver in litharge and red lead. Dicker E. S., Johnson E. A.), Analyst, 1957, **82**, № 973, 285—286 (англ.)

Для определения малых кол-в Ag в глете и свинцовом сурике, употребляемых при оценке кол-в драгоценных металлов в рудах методом купелирования, предложен колориметрич. метод, включающий использование *n*-диметиламинобензилиденроданина. К навеске глета 0,5 *г* прибавляют 1 *мл* 5 н. HNO_3, 1 *мл* воды и 0,4 *мл* разб. H_2O_2 (1 : 20), перемешивают, добавляют 5 н. NaOH до pH р-ра чуть выше 5,1 (2—4 капли р-ра NaOH), вводят 1 н. HNO_3 до pH чуть ниже 3,6, р-р переносят в пробирку Несслера, прибавляют 0,5 *мл* 0,02%-ного р-ра N-диметиламинобензилиденроданина в C_2H_5OH и через 5 мин. сравнивают получаемую окраску с окраской эталонов, приготовленных разбавлением аликвотных порций до 50 *мл* и добавлением 0,05 *мл* 1 н. HNO_3 и 0,5 *мл* реактива. Описанный метод пригоден для обнаружения 0,5 γ Ag в 0,5 *г* глета. И. Каринская

69128. Салициловая кислота как реактив для спектрофотометрического определения бериллия. Адамович Л. П., Кравченко Т. У., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 4, 416—420

Изучено взаимодействие Be^{2+} и салициловой к-ты спектрофотометрич. методом в УФ-части спектра. Оптимальное значение pH для р-ции оказалось равным 9,0—9,5. Двумя независимыми методами установлено, что Be^{2+} и салициловая к-та соединяются в отношении 1 : 2. Константа нестойкости, определенная для комплекса $[BeOH(Sal)_2]^{3-}$, равна $(4,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-18}$. Прочность комплекса и доступность реактива позволяют рассчитывать на применение исследованной р-ции в аналитич. практике. В. Сазанова

69129. Определение бериллия в сплавах и концентратах радиометрическим титрованием. Алимарин И. П., Гибало И. М., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 4, 412—416

При радиометрич. титровании Be^{2+} 2-замещенным фосфатом аммония в уксуснокислой среде образуется ортофосфат $Be_3(PO_4)_2$. Разработан быстрый титриметрич. метод определения Be^{2+} в сплавах и концентратах. Показано, что точку эквивалентности при радиометрич. титровании можно устанавливать графически по двум точкам. В. Сазанова

69130. К вопросу о чувствительности открытия иона магния при помощи йода. Бабенко А. С., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 2, 220—223 (рез. англ.)

Изучено влияние ионов Ca, Sr, Ba, K, Na и NH_4^+ на чувствительность открытия Mg^{2+} при помощи йода, магнезона и хинализарина; найдены соответствующие предельные отношения при открытии 6 γ/*мл* Mg. Показано, что при открытии Mg^{2+} йодом предельные отношения в ряду Ca—Sr—Ba уменьшаются с увеличением растворимости соответствующих гидроокисей, а для органич. реактивов (магнезон и хинализарин) соответственно увеличиваются. Разработана методика открытия Mg^{2+} при помощи йода, позволяющая повысить чувствительность до 0,2 γ/*мл* Mg, а также открывать Mg в присутствии больших кол-в NH_4^+. В. Сазанова

69131. Фотометрический метод определения магния в катодном никеле при помощи эрнохрома черного.

Т. Поль (Eine photometrische Methode zur Magnesiumbestimmung mit Eriochromschwarz T in Kathoden-Nickel. Pohl H.), Z. analyt. Chem., 1957, **155**, № 4, 263—267 (нем.)

Метод применим для определения 0,005—0,2% Mg в катодном никеле. Навеску 0,1 *г* растворяют в 5 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,4), выпаривают, остаток растворяют в 1 *мл* HCl (уд. в. 1,12) и небольшом кол-ве воды, разбавляют водой (~150 *мл*) и добавляют 50%-ный р-р $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ (6—8 *мл*) до pH 4,9 ± 0,2 и 25 *мл* 5%-ного р-ра 8-оксихинолина. Через 30 мин. (60—80°) фильтруют, к фильтрату добавляют 20 *мл* 1%-ного р-ра диэтилдитиокарбамината Na и 20 *мл* $CHCl_3$ и встряхивают 2 мин. на трясучке; экстрагирование р-ром карбамината и $CHCl_3$ повторяют 3 раза, затем экстрагируют хлороформом. К водн. фазе прибавляют 30 *мл* буферного р-ра NH_4Cl-NH_4OH (pH 11,4 ± 0,1) и 5 *мл* 10%-ного р-ра KCN; pH поддерживают при помощи NH_4OH на уровне 10,6 ± 0,1. К р-ру (400—430 *мл*) добавляют 20 *мл* 0,05%-ного р-ра эриохрома черного Т в CH_3OH, разбавляют до 500 *мл* и фотометрируют (толщина слоя 40 *мм*) при 546 *мμ*. Продолжительность анализа 3 проб (+ контрольный опыт) ~ 5 час.; погрешность определения 2,5—10%. И. Каринская

69132. **Метод титрования для определения кальция в сыворотке с применением нового индикатора. Андерш** (A titration method for the determination of calcium in serum using a new indicator. Andersch Marie A.), J. Lab. and Clin. Med., 1957, **49**, № 3, 486—489 (англ.)

Новый индикатор кальцеин (I), специфичный для Ca в присутствии Mg (РЖХим, 1956, 75267), применен для титрования Ca р-ром динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (II) в кровяной сыворотке (КС). По макрометоду 2 *мл* КС обрабатывают 8 *мл* 10%-ной трихлоруксусной к-ты и фильтруют. К 5 *мл* фильтрата прибавляют 1,5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, 1 каплю р-ра I (2 *г* I растворяют в 25 *мл* 1 н. NaOH и разбавляют водой до 250 *мл*) и титруют р-ром II (0,93 *г* II в 1 *л*) до перехода желто-зеленой окраски р-ра в коричневую. Проводят также слепое титрование, при котором вместо КС берут 2 *мл* воды и обрабатывают ее тем же кол-вом реагентов. Полумикротитрование выполняют с ≥ 1 *мл* фильтрата, для получения которого берут те же ингредиенты, но в соответственно меньшем кол-ве. Фильтрат титруют более разб. р-ром II. Определение Ca в КС по макро- и полумикрометоду дает совпадающие результаты с методом Кларка и Коллипа (Clark E. P., Collip J. B., J. Biol. Chem., 1925, **63**, 461), но отличается от него значительной простотой. А. Немодрук

69133. **Пламеннофотометрическое определение магния в растительных материалах. Кнутсон** (Flame-photometric determination of magnesium in plant material. Knutson Karin E.), Analyst, 1957, **82**, № 973, 241—254 (англ.)

Один грамм измельченной пробы помещают в колбу Кьельдаля и обрабатывают HNO_3 и $HClO_4$. Кремний отфильтровывают. Избыток $HClO_4$ выпаривают, остаток растворяют в HCl, неоднократно выпаривают досуха на водяной бане, затем растворяют в 100 *мл* 0,02 н. HCl и фильтруют через стеклянный фильтр. Для определения отбирают 15 *мл* р-ра. Источником возбуждения спектра служит центральная часть кислородно-ацетиленового пламени (~55% ацетилена). Расход, равный 1 *мл* в мин., регулируют давлением кислорода. Давление ацетилена 0,35 *кг/см²*. Авторы отказались от применения спектрофотометра Бекмана из-за недостаточной чувствительности и неудобства работы с компенсационными схемами. Анализ производят на монохроматоре с кварцевой призмой при ширине выходной щели 0,03 *мм*. Излучение регистрируют фотоумножителем типа RCO-1P28 с катодным вольтметром, схема которого приводится. Графики строят в координатах: показания катодного вольтметра в *мв* — конц-ия Mg в γ по аналитич. линии Mg 2852 А. Исследовано влияние ионов Na^+, K^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} на определение Mg. Ионы Na^+, K^+, Ca^{2+} на результаты анализа не влияют. Al содержится в пробах в незначительных кол-вах и определению не мешает. Присутствие Ca почти полностью исключает влияние ионов PO_4^{3-} и SO_4^{2-}. Действие этих ионов, а также Al^{3+} сильно зависит от типа пламени и уменьшается с увеличением подачи ацетилена. Ошибка определения понижается, если проба подвергается предварительной очистке на ионообменной колонке от ионов PO_4^{3-} и SO_4^{2-}. Эталонные р-ры готовят растворением в 0,02 *M* HCl хлоридов Mg и Ca. Интервалы используемых конц-ий: 1,15, 10—150, 50—1500 γ. Для конц-ий Mg 2—10 γ стандартная ошибка меньше 1%. Максимально достигнутая чувствительность 0,06 γ. Методика дает хорошее совпадение с весовым анализом. Л. Капорский

69134. **Быстрый и точный метод определения окиси магния. Герхард** (Quick, accurate method for magnesia determination. Gerhard Henry E.), Rock Prod., 1957, **60**, № 2, 117—118 (англ.)

Для определения MgO в портланд-цементе предложен титриметрич. метод, основанный на использовании комплексона III в качестве титранта и эритрохрома черного Т — в качестве индикатора. К фильтрату, полученному после выделения CaO в форме CaC_2O_4, прибавляют буферный р-р для установления pH р-ра на уровне 10 и р-р H_2O_2. Через 15 мин. р-р титруют. Описанный метод быстр (продолжительность определения 20 мин.), достаточно точен (±20%) и более удобен для серийных анализов, чем метод ASTM, включающий двойное осаждение (продолжительность анализа ~1,5 дней) и метод ASTM с одним осаждением (продолжительность отстаивания ~ 8 час.). И. Каринская

69135. **Потенциометрический метод определения малых количеств бария в сплавах на никелевой основе с применением комплексона III. Поляк Л. Я.,** Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 2, 224—229 (рез. англ.)

Показана возможность потенциометрич. определения малых кол-в Ba^{2+} (от 0,05 до 0,5%) в чистом р-ре $BaCl_2$ титрованием 0,01 н. р-ром комплексона III. Разработан метод потенциометрич. определения малых кол-в Ba в жаропрочных сплавах на Ni-основе путем выделения Ba^{2+} в виде $BaSO_4$, его растворения в аммиачном р-ре комплексона III, избыток которого титруют р-ром $BaCl_2$ с применением электродной пары Pt—W. Метод дает возможность определять > 0,05% Ba в присутствии Ca в сложных сплавах. В. Сазанова

69136. **Определение следов цинка в пищевых продуктах. Франсис, Пилгрим** (The determination of traces of zinc in foodstuffs. Francis A. C., Pilgrim A. J.), Analyst, 1957, **82**, № 973, 289—292 (англ.)

Навеску 5 *г* озоляют при помощи 0,5 *мл* конц. H_2SO_4, заканчивают озоление при 550°, золу растворяют в 2,5 *мл* 5 н. HCl, добавляют 5 *мл* 5 н. р-ра CH_3COONH_4 и разбавляют до 100 *мл* (pH р-ра 5,0) (р-р А). Для приближенного определения Zn к 1 *мл* р-ра прибавляют 1,25 *мл* 5 н. HCl, 4 *мл* 5 н. р-ра CH_3COONH_4 и 5 *мл* воды. Перемешивают, добавляют 1 *мл* 10%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$, 0,5 *мл* свежеприготовленного р-ра дитизона (0,025 *г* препарата в 100 *мл* $CHCl_3$) и 10 *мл* $CHCl_3$. Встряхивают и к обработанному аналогичным образом контрольному р-ру (0,5 *мл* конц. H_2SO_4 выпаривают, добавляют 2,5 *мл* 5 н. HCl, 8 *мл* 5 н. CH_3COONH_4 и разбавляют до 100 *мл*) добавляют порциями по 0,1 *мл* стандартный р-р (10 γ/*мл* Zn) до совпадения окрасок. Для получения более точных результатов к объему р-ра А, содержащего 20—100 γ Zn (*V мл*), добавляют 1 *мл* 10%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$, перемешивают, к *V мл* контрольного р-ра

добавляют стандартный р-р в таком кол-ве (*Z мл*), чтобы содержание Zn было равно содержанию Zn в объеме *V*. К р-ру, полученному из р-ра А, добавляют *Z мл* воды, к обоим р-рам добавляют р-р дитизона (при 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 γ Zn в *V мл* 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 3,5; 4,0 *мл*), разбавляют р-р дитизона $CHCl_3$, встряхивают 3 мин., органич. слой сливают, промывают $CHCl_3$, добавляют по 0,5 *мл* р-ра дитизона, разбавленного 10 *мл* $CHCl_3$, и встряхивают 3 мин. Стандартный р-р Zn прибавляют 0,1-*мл* порциями до совпадения окрасок р-ров. Приведены примеры расчетов для четырех возможных случаев. И. Каринская

69137. **Применение колонки с окисью алюминия при определении ртути в форме дитизоната. Айзакс, Моррис, Стакки** (Use of alumina columns in the determination of mercury as dithizonate. Isaacs M. D. J., Morries P., Stuckey R. E.), Analyst, 1957, 82, № 972, 203—206 (англ.)

Аликвотную порцию анализируемого р-ра Hg (10—75 γ Hg), 1—2 н. по H_2SO_4, помещают в делительную воронку, добавляют 0,5 *г* твердого $NH_2OH \cdot HCl$ и 2 *мл* 0,05%-ного р-ра дитизона в $CHCl_3$, встряхивают и оставляют для разделения слоев. Сливают темно-зеленый $CHCl_3$-слой в хроматографич. колонку с Al_2O_3. Водн. слой в делительной воронке встряхивают с 2 *мл* $CHCl_3$ и повторяют такое промывание до полного обесцвечивания $CHCl_3$-слоя, сливая $CHCl_3$-экстракты также в колонку. В верхней части колонки появляется коричневая полоса, соответствующая дитизону, а под нею — оранжевая полоса, соответствующая дитизонату Hg. Когда оранжевая полоса достигает дна колонки, собирают элюат в мерную колбу емк. 25 *мл*, защищенную от света. Когда элюат становится бесцветным, промывание колонки хлороформом заканчивают, элюат разбавляют до 25 *мл* хлороформом и фотометрируют при 490 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р глухого опыта. Cu и Zn можно отделить от Hg непосредственно на колонке, а Ag необходимо удалить предварительно. Результаты определения Hg в присутствии Cu вполне удовлетворительны. Установлено, что в условиях хроматографирования наиболее устойчива кетоформа дитизоната Hg. Р. Моторкина

69138. **Определение субмикрограммовых количеств ртути. Рот** (The estimation of sub-microgram quantities of mercury. Roth Fred J.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, 40, № 1, 302—305 (англ.)

В чесноке (Ч), плантации которого обрабатывались HgCl в качестве пестицида, определялась Hg методом Элмора (Elmore J. W., J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1946, 29, 387). 2—10 *г* Ч нагревают с 20 *мл* конц. HNO_3 с обратным холодильником. Затем вводят смесь, состоящую из 10 *мл* конц. H_2SO_4 и 10 *мл* HNO_3, и нагревают 2—3 часа. Охлаждают, споласкивают холодильник 100 *мл* горячей (70—80°) HNO_3 (1 : 9), охлаждают и фильтруют. Фильтрат разбавляют водой до 300 *мл*, нагревают до кипения и кипятят 2—3 мин., добавляют избыток насыщ. р-ра $KMnO_4$ и охлаждают до 30—40°. Прибавляют 10%-ный р-р $NH_2OH \cdot HCl$ до обесцвечивания и, кроме того, еще 3 *мл*, подщелачивают р-ром NH_4OH (по лакмусу), затем нейтрализуют HNO_3 (1 : 1) и сверх этого добавляют по 1 *мл* HNO_3 на каждые 100 *мл* р-ра. Р-р переносят в делительную воронку и далее следуют методике Элмора. Добавлением дитизона (I) Hg связывают в экстрагируемый $CHCl_3$ дитизонат и микроколориметрич. титрованием р-ра I р-ром $Hg(NO_3)_2$ (1 γ/*мл* Hg) определяют содержание Hg. Полученные результаты показывают, что Ч с плантаций, обрабатывавшихся HgCl, содержит Hg. Предложенный метод обработки навески Ч позволяет полностью извлекать Hg; по методу Клейна (Klein A. K., J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1952, 35, 537), Hg извлекается только на 64%. А. Немодрук

69139. **Определение следовых количеств ртути в яблоках. Аббот, Джонсон** (The determination of traces of mercury in apples. Abbott D. C., Johnson E. I.), Analyst, 1957, 82, № 972, 206—208 (англ.)

Метод, предложенный ранее для определения Hg в пищевых продуктах (Klein A. K., J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1952, 35, 537), модифицирован для определения Hg в яблоках. Пробу 50 *г* помещают в колбу с обратным холодильником, добавляют 0,1 *г* Se-пыли, добавляют из капельной воронки в течение 10 мин. 20 *мл* холодной смеси $H_2SO_4 + HNO_3$ (3 : 1), нагревают до исчезновения пены, добавляют по каплям HNO_3 и нагревают 3 часа. Содержимое колбы охлаждают, добавляют 10 *мл* 30%-ной H_2O_2, нагревают 0,5 часа, промывают холодильник водой (50 *мл*), охлаждают и фильтруют содержимое колбы через ватман № 541 или центрифугируют (0,5 часа со скоростью 2000 об/мин). Фильтрат разбавляют до 250 *мл* и титруют аликвотную порцию 1 *мл* 0,1 н. р-ром NaOH. Кислотность оставшегося р-ра доводят до 1 н. добавлением аммиака. Р-р переносят в делительную воронку емк. 500 *мл*, добавляют 5 *мл* 20%-ного водн. р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ и 10 *мл* хлороформного р-ра дитизона (4 *мг* дитизона в 1 *л*), встряхивают 1 мин., переносят $CHCl_3$-слой в делительную воронку, содержащую 25 *мл* 0,1 н. HCl и 5 *мл* р-ра $NH_2OH \cdot HCl$. Повторяют экстрагирование р-ром дитизона (2 раза по 5 *мл*), собирая экстракты во 2-ю воронку, встряхивают и сливают $CHCl_3$-слой в 3-ю воронку, содержащую 50 *мл* 0,1 н. HCl, промывают водн. слой хлороформом (2—3 *мл*), добавляют 2 *мл* 1,5%-ного свежеприготовленного водн. р-ра $Na_2S_2O_3$, встряхивают 1 мин. и сливают $CHCl_3$-слой. Водн. слой промывают хлороформом (2—3 *мл*), добавляют 3—5 *мл* 5%-ного (по Cl) р-ра NaClO, встряхивают 1 мин., добавляют 5 *мл* р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, встряхивают 1 мин., выпускают Cl_2, встряхивают и экстрагируют 2 раза (2—3 *мл*) хлороформом, отбрасывая экстракты. Добавляют 3 *мл* 30%-ной CH_3COOH, 10 *мл* р-ра дитизона, хорошо встряхивают и оставляют для разделения слоев. Затем высушивают носик воронки, вставляют в него небольшой кусок ваты, сливают немного р-ра и фотометрируют при 490 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения $CHCl_3$. Для построения калибровочной кривой растворяют $HgCl_2$ (0—5 γ Hg) в 50 *мл* 0,1 н. HCl, добавляют 5 *мл* р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ и 3 *мл* CH_3COOH, насыщают хлороформом, удаляют избыток его, экстрагируют Hg р-ром дитизона (10 *мл*) и фотометрируют при 490 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р глухого опыта. Получены удовлетворительные результаты. Р. Моторкина

69140. **Применение анионообменивающих смол при определении бора. Вулсон, Хейс, Хилл** (Applications of anion exchange resins to determination of boron. Wolszon John D., Hayes John R., Hill William H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 829—832 (англ.)

Для концентрирования и выделения B из р-ров с небольшой солевой конц-ией можно использовать сильноосновные аниониты, которые связывают борат-ионы очень непрочно. Несколько более прочно связываются Cl-ионы, очень прочно — ионы NO_3^-, AsO_2^-, PO_4^{3-} и AsO_4^{3-}. Об окончании элюирования борат-ионов судят по появлению ионов Cl^- в элюате. Эффективное отделение борат-ионов от примесей сильных электролитов достигается совместным применением слабоосновного анионита амберлит IR-45 в гидроксильной форме и сильнокислого катионита нальцит HCR в водородной форме. Анализируемый р-р пропускают через смесь фракций смол с размером зерен 0,25—0,36 *мм*, элюируют борат-ион водой и определяют его алкалиметрически после добавления инвертированного сахара. Метод с успехом при-

менен для отделения B от превосходящих кол-в Fe^{3+}, PO_4^{3-}, Sn(4+), MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ и других примесей. Титрованию борной к-ты мешают анионы таких слабых к-т, как муравьиная, уксусная и щавелевая, которые должны быть предварительно отделены. Для отделения B от ионов F^- метод неприменим. Точность метода определяется точностью алкалиметрич. титрования, которое является наиболее надежным способом определения B в элюате. Колориметрич. методы дают завышенные результаты. Ионообменное отделение борат-ионов и их последующее алкалиметрич. титрование с успехом применено для определения B в стекле и образцах сталей. Метод превосходит многие другие известные способы по быстроте и простоте, обеспечивая достаточную точность. Н. П.

69141. **Об открытии иона алюминия. Золотухин В. К.**, Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 2, 271—272 (рез. англ.)

Открытие и идентификация ионов Al^{3+} основаны на взаимодействии $Al(OH)_3$ с фторидами щел. металлов с образованием ионов OH^-, которые обнаруживают по покраснению фенолфталеина. В. Сазанова

69142. **Спектральное определение свинца в свинцовистой стали. Патерсон** (Spectrographic determination of lead in leaded steel. Paterson James E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 4, Part 1, 526—527 (англ.)

Для устранения неравномерности распределения Pb в стали 2 *г* стружки образца растворяют в 20 *мл* HNO_3 (1 : 1). Р-р фильтруют и производят спектральный анализ. Спектры возбуждают в разряде от генератора «Multisource» (модель 4700) при параметрах: 900 *в*, 15 *μф*, 440 *μгн*. Р-р поступает в аналитич. промежуток с помощью вращающегося графитового электрода, включенного катодом при 5 об/мин. Спектры фотографируют на дифракционном спектрографе фирмы ARL на пленке для спектрального анализа № 1. Продолжительность экспозиции 30 сек., обжиг 12 сек., аналитич. промежуток 3 *мм*. Определяемая конц-ия (в %) и аналитич. линий (в A): 0,1—0,5 Pb 2833,07 — Fe 2827,9 A. Эталоны готовят синтетически из чистых препаратов Fe и Pb. Результаты спектрального и хим. анализов хорошо совпадают. Ошибка равна ±5,9% при доверительном интервале 95%. Б. Львов

69143. **Фотометрическое определение свинца в резинах и наполнителях. Кресс** (Absorptionmetric determination of lead in rubber products and compounding materials. Kress K. E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 5, 803—807 (англ.)

1—10 *мг* резины, измельченной до получения однородного порошка (при содержании > 1% Pb берут бо́льшую навеску), озоляют при 550° ~ 10 мин., выдерживают 1—2 мин. при 900° (при мокром озолении смачивают 3—5 каплями $HClO_4$ и 1 *мл* конц. HNO_3), охлаждают, растворяют золу в 2 *мл* HCl, 1 : 1, размешивают, переносят в цилиндр емк. 10 *мл*, разбавляют до метки HCl, 1 : 1 (при влажном озолении в пробирку для разложения прибавляют 10 *мл* HCl, 1 : 1), и фотометрируют при 250, 270 и 289 *мμ*, используя HCl, 1 : 1, как нулевой р-р (анализируемый р-р разбавляют HCl, если оптич. плотность > 1,8). Конц-ию Pb находят по ф-ле: $\% \quad Pb = (\Delta A^{s}_{270} / \Delta^{Pb}_{270})(100/C(мг/мл))$, где A — оптич. плотность анализируемого р-ра, измеренная при соответствующей длине волны, $A\Delta^{s}_{270} = (A_{270} - A_{289}) - (A_{250} - A_{289})/2$, Δ^{Pb}_{270} — разность молярных коэффициентов погашения Pb в HCl, 1 : 1, измеренных при 270 и 289 *мμ*, C — конц-ия пробы в *г/л* или *мг/мл* при используемом разбавлении. Результаты гравиметрич. и электролитич. определения Pb в резине хорошо согласуются с результатами фотометрич. определения. Для определения Pb в ZnO навеску последней (при содержании $PbSO_4$ < 0,004, 0,03, 0,1 и 1% берут соответственно 1—2, 0,4, 0,1 или 0,01 *г* ZnO) растворяют в конц. HCl, разбавляют до 5 *мл* дистил. H_2O и доводят объем до 10 *мл* HCl, 1 : 1; перемешивают, фотометрируют при 250, 270 и 289 *мμ* и находят процент Pb, как описано выше (фактор пересчета на $PbSO_4$ 1,46). Определению не мешает Fe и большинство металлов (при указанном способе расчета); конц-ия Cu не должна превышать 0,1 конц-ии Pb. А. Зозуля

69144. **Быстрый оксидиметрический метод определения двуокиси свинца. Битшкеи** (Eine schnelle oxydimetrische Methode zur Bestimmung von Bleidioxyd. Bitskei Josef), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 4, 259—262 (нем.)

Титриметрический метод определения ClO^- на основе р-ций с N_2H_4 (Bitskei J., Petrich K., Magyar kémik. lapja, 1947, **14**, 231) использован для определения PbO_2, взаимодействующей с N_2H_4 по р-ции $N_2H_4 + 2PbO_2 + 4H^+ = 2Pb^{2+} + 4H_2O + N_2$. Избыток N_2H_4 оттитровывают 0,1 н. р-ром NaClO. К определенному кол-ву 0,1 н. р-ра $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, добавляют ~ 10 *мл* 20%-ной HCl и 1 *мл* р-ра катализатора (1%-ный р-р $MnCl_2$; при анализе сурика вводят также 1 *мл* CH_3COOH); затем вводят навеску анализируемой PbO_2 (80—200 *мг*) или сурика (300—700 *мг*), разбавляют до 60—70 *мл* и нагревают при 90—100° до прекращения газовыделения (при анализе сурика дополнительно кипятят 2—3 мин.). Охлаждают, добавляют 1—2 капли р-ра индикатора (0,2%-ный р-р метилового красного или индигокармина) и титруют 0,1 н. р-ром NaClO, предварительно установленным по 0,1 н. р-ру $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (25—30 *мл*). Осадок $PbCl_2$ или $PbSO_4$ не мешает. Продолжительность анализа 5—10 мин. Погрешность определения 15—222 *мг* PbO_2 от —0,31 до +0,20°. Т. Леви

69145. **Фотометрическое определение титана. Гёке** (Die phometrische Titanbestimmung. Göke Gerhard), Lab.-Praxis, 1957, **9**, № 3, 28—30 (нем.)

Рассмотрены описанные в литературе различные методы фотометрич. определения Ti(4+). Произведена сравнительная оценка каждого из них и указаны приемы устранения влияния мешающих элементов. Приведена рекомендуемая автором методика приготовления стандартных р-ров Ti(4+). А. Н.

69146. **Фотометрическое определение тория с помощью индооксина. Томи, Халифа** (Photometrische Bestimmung von Thorium mit Inodooxin. Tomic E., Khalifa H.), Z. analyt. Chem., 1957, **156**, № 5, 326—331 (нем.)

Описан метод фотометрич. определения 0,1—6 γ Th в 1 *мл* с помощью индооксина в отсутствие посторонних ионов, за исключением катионов щел. и щел.-зем. металлов. Анализируемый р-р Th выпаривают досуха в кварцевой чашке, остаток растворяют в 2 *мл* 0,01 н. HNO_3 и переносят в мерную колбу емк. 10 *мл*. Чашку смывают 1 *мл* H_2O и переносят р-р в колбу. Прибавляют 2 *мл* 0,005%-ного спирт. р-ра индооксина (в случае содержания > 10 γTh прибавляют 2 *мл* 0,05%-ного р-ра индооксина) и доводят до 10 *мл* буферным р-ром CH_3COONa — CH_3COOH (pH 5,6). Измерение на спектрофотометре следует выполнять в пределах 1 часа с момента приготовления р-ра. Н. Будяк

69147. **Определение тория в магниевых сплавах, содержащих цирконий. Ларраби, Грехэм** (Determination of thorium in magnesium alloys that contain zirconium. Larrabee G. B., Graham R. P.), Z. analyt. Chem., 1957, **156**, № 4, 258—265 (англ.)

Разработано непрямое полярографич. определение Th в магниевых сплавах (МС), содержащих Zr, Zn,

резкоземельные и другие элементы. 5 *г* МС растворяют в ~ 70 *мл* 12 *M* HCl, полученный р-р переносят в мерную колбу емк. 100 *мл* и доводят до метки 12 *M* HCl. Для отделения Zr 5 *мл* этого р-ра пропускают через ионообменную колонку (ИК) диам. 10 и высотой 100 *мм*, заполненную катионообменной смолой дауэкс-50 и предварительно промытую 30 *мл* 10 *M* HCl. Отделение Zr основано на образовании хлоридных комплексов Zr, адсорбируемых смолой; Th таких комплексов не образует. ИК промывают 60 *мл* 10 *M* HCl, промывную жидкость присоединяют к основному р-ру, добавляют 50 *мл* насыщ. р-ра *м*-нитробензойной к-ты (I) и затем постепенно прибавляют 37 *мл* 15 *M* р-ра NH_4OH; дают охладиться и добавлением 7,5 *M* р-ра NH_4OH устанавливают pH 2,15±0,10. Затем реакционную смесь нагревают ~ 15 мин. при т-ре, близкой к кипению. Образовавшийся осадок нитробензоата тория отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют в горячей 4 *M* $HClO_4$ (объем р-ра 100 *мл*). Добавляют 5 *мл* 20%-ного водн. р-ра винной к-ты и р-р нейтрализуют из бюретки 15 *M* NH_4OH по метиловому красному. Добавляют 35 *мл* насыщ. водн. р-ра бифталата калия, 10 капель 1%-ного р-ра α-нафтола (в спирте) и водой доводят до метки. Порцию р-ра переносят в полярографич. ячейку, удаляют воздух пропусканием N_2 и при 25° полярографируют. Содержание Th определяют по величине полярографич. волны восстановления I, пользуясь калибровочной кривой, полученной точно также с применением известных кол-в Th. Ошибка определения 2%.
А. Немодрук

69148. Новая капельная проба на пятивалентный ванадий. Рао, Рао (A new spot test for vanadium (V). Rao V. Pandu Ranga, Rao G., Gopala), Z. analyt. Chem., 1957, 156, № 2, 100—102 (англ.)

К 0,1 *мл* 0,1%-ного р-ра салицилата натрия (I) прибавляют 2 *мл* 20 н. H_2SO_4 (или 2 *мл* 89%-ной H_3PO_4) и одну каплю анализируемого р-ра (АР). В присутствии V (5+) тотчас же появляется бирюзово-голубое окрашивание, переходящее в течение 5 мин. в бледно-голубое. Чувствительность — 50 γ V (в объеме 2 *мл*). Присутствие 100 γ Fe(3+), U(6+), Cr(6+), Mn (7+) Mo(6+) и W(6+), не мешает. Ce(4+) образует с I черный осадок, после отстаивания которого голубая окраска р-ра хорошо заметна. Ti(4+) образует желтое окрашивание, существенно не мешающее р-ции. Для проведения капельной пробы 3 капли 20 н. H_2SO_4 (или 3 капли 89%-ной H_3PO_4) помещают на фарфоровую пластинку, прибавляют 1 каплю р-ра I, размешивают, вносят 1 каплю АР и снова размешивают до появления голубого окрашивания. Чувствительность 5 γV. Предельное разбавление 1:10 000.
А. Немодрук

69149. Определение тантала в титановых сплавах спектрофотометрическим путем в ультрафиолете. Добкина Б. М., Петрова Е. И., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 4, 421—422

Проведен метод определения Ta по Диннину (РЖХим, 1954, 43488) и получены практически совпадающие результаты. Воспроизводимые результаты получаются лишь при введении реактивов в определенном порядке. Приведена методика определения Ta в сплавах.
В. Сазанова

69150. Определение хрома окислением хлорной кислотой в присутствии катализатора двуокиси марганца. Белогорская Н. В., Петрашень В. И., Рудой Б. З., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 2, 193—195 (рез. англ.)

При окислении Cr(3+) хлорной к-той в сернокислой среде без применения катализатора Cr(3+) полностью не переходит в Cr(6+). Повышение т-ры р-ции способствует восстановлению Cr(6+) до Cr(3+). В присутствии катализатора MnO_2 окисление Cr(3+) хлорной к-той в сернокислой среде происходит при значительно более низких температурах, благодаря чему не наблюдается восстановление Cr(6+) до Cr(3+).
В. Сазанова

69151. Фотометрическое скоростное определение хрома в стали при его содержании от 12 до 20%. Шёйнеман, Штритер (Photometrische Schnellbestimmung von Chrom in Stahl bei Gehalten von 12 bis 20%. Scheunemann Joachim, Strieter Brigitte), Gießereitechnik, 1957, 3, № 3, 68—69 (нем.)

Скоростное определение 12—60% Cr в стали сводится к фотометрированию желтой окраски хромата, образующегося после окисления Cr(3+). 0,3 *г* стали растворяют в мерной колбе емк. 200 *мл* в 10 *мл* H_2SO_4 (1:5), прибавляют 25 *мл*, 0,8%-ного р-ра $AgNO_3$ и 25 *мл* 33%-ного р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$, нагревают до кипения и кипятят 3—4 мин. Охлаждают струей воды, прибавляют 25 *мл* 50%-ного р-ра KOH, 6—7 *мл* 30%-ного H_2O_2 и хорошо встряхивают. Разбавляют водой до метки, фильтруют и фотометрируют в 5-*мм* кювете с применением синего светофильтра (436 *мμ*), настраивая прибор по воде. Умножением полученного значения экстинкции на соответствующий фактор (26,18) получают содержание Cr в стали. Продолжительность определения ~ 30 мин. Полученные результаты хорошо совпадают с данными йодометрич. определения Cr.
А. Немодрук

69152. Спектрофотометрическое определение урана с помощью роданида в смесях бутилцелосольв-метилизобутилкетон-вода. Ницел, Де-Сева (Spectrophotometric determination of uranium with thiocyanate in butyl cellosolve — methyl isobutyl keton — ewater medium. Nietzel Oscar A., De Sesa Michael A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 756—759 (англ.)

Метод определения U в рудах и выщелачивающих щелоках состоит в отделении U от мешающих катионов экстракцией метилизобутилкетоном (I), получении комплекса U с SCN^- в экстракте с использованием р-ра NH_4SCN в смеси бутилцелосольв (этиленгликольмонобутиловый эфир) (II)-H_2O и последующем фотометрировании полученного р-ра. К аликвотной части анализируемого р-ра ($\leqslant 3$ *мл*), содержащего 0,2—2,0 *г/л* U_3O_8, прибавляют по каплям NHO_3 или конц. NaOH до pH 0—3, приливают 15 *мл* р-ра $Al(NO_3)_3$ (для приготовления последнего медленно подогревают смесь 500 *мл* деионизованной H_2O с 1880 *г* $Al(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$, немного охлаждают, медленно приливают 200 *мл* NH_4OH, 1:1, размешивают до растворения осадка и после охлаждения до комнатной т-ры разбавляют до 2 *л* H_2O); р-р $Al(NO_3)_3$ для определения U в образцах, содержащих Ti, готовят аналогично, но перед разбавлением до 2 *л* прибавляют 60 *г* винной к-ты + 60 *мл* NH_4OH, 1:1, и размешивают до растворения осадка), прибавляют 20 *мл* I, встряхивают 2 мин. и центрифугируют до полного разделения слоев. К 10 *мл* органич. фазы прибавляют 15 *мл* р-ра реагента (46 *г* NH_4SCN + 2 *г* *l*-аскорбиновой к-ты растворяют в 150 *мл* смеси 11 ч. II + 4 ч. H_2O), перемешивают и фотометрируют при 375 *мμ* (или 420 *мμ*, если оптич. плотность > 1); в качестве нулевого р-ра используют аналогичным образом обработанный р-р реагентов. Желтая окраска комплекса U развивается быстро, устойчива ≥ 48 час.; оптимальный интервал конц-ий U для измерений при 375 *мμ* 0,4—2,0 *мг* U_3O_8 в аликвотной части р-ра пробы. Коэф. варьирования отсчетов оптич. плотности при 375 *мμ* 0,34%. Определению не мешают Co(2+), Cr(6+), Cu(2+), Fe(3+), Mo(6+), Mn(2+), Ni(2+), Pb(2+), Th(4+); присутствие 40 *мг* Zr(4+) или 20 *мг* V(4+)

вызывает ошибку, эквивалентную соответственно — 0,01 *мг* и + 0,02 *мг* U_3O_8; Ti мешает определению при содержании > 5 *мг* во взятой для анализа аликвотной части анализируемого р-ра. А. Зозуля

69153. Спектрофотометрическое определение урана при помощи тайрона. Сарма, Савариар (Spectrophotometric estimation of uranium with tiron. Sarma B., Savariar C. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 2, B80—B82 (англ.)

Описан спектрофотометрич. метод определения U (4—400 γ/*мл* U_3O_8) при помощи тайрона (динатриевая соль пирокатехиндисульфокислоты) в среде хлоридно-ацетатного буферного р-ра с pH∼ 3. Установлено, что при pH 2,3 и 3,2 наблюдается максимум поглощения при 373 *мμ*. Комплекс UO_2^{2+} с тайроном устойчив во времени. Конц-ия CH_3COONa влияет на интенсивность окраски; рекомендуется поддерживать эту конц-ию на уровне 2%. К аликвотной порции р-ра UO_2^{2+} добавляют 5 *мл* 5%-ного р-ра тайрона, 5 *мл* 10%-ного р-ра CH_3COONa, разб. HCl до pH 3 и разбавляют до 25 *мл*. Фотометрируют при 373 *мμ*, употребляя в качестве р-ра сравнения смесь реактивов. Закон Бера выполняется при ⩽ 400 γ/*мл* U_3O_8. Методом непрерывных изменений показано, что состав коричневого комплекса отвечает ф-ле UO_2R, где R — двухзарядной анион реагента. Fe и Ti мешают, Th и редкоземельные элементы снижают интенсивность окраски комплекса. И. Каринская

69154. Спектральное определение урана в рудах и продуктах их переработки. Морозова Н. Г., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 2, 185—192 (рез. англ.)

Описано определение U в рудах разного состава по линиям U 4090,14 — Mo 4086,025 А при возбуждении спектра в дуговом разряде переменного тока. Для анализа руд с содержанием U 0,1% и выше пробы смешивают с порошком меди в отношении 1 : 9, добавляют 4% молибдата аммония и прессуют под давл. 10 000 *кг/см²*. Брикет зажимают в спец. держатель, охлаждаемый водой. При определении низких конц-ий пробы набивают в углубления медного диска, служащего нижним электродом. Для достижения чувствительности в 0,005% пробы прессуют в таблетки без добавления Cu. Верхний электрод — медный стержень. Спектры фотографируют на большом кварцевом спектрографе КС-55 со стеклянной оптикой при щели 0,02 *мм* и силе тока 6 *а* для брикетов и 8 *а* для порошков. Дуговой промежуток 2,5 *мм*, экспозиция 40 сек., пластинки «спектральные» типа II, чувствительностью 11 ед. ГОСТ. Брикеты изготовляют диам. 8 и высотой 4—6 *мм*, таблетки диам. 4 *мм* и толщиной 2 *мм*. При анализе порошков состав образцов влияет на относительную интенсивность линий, чего не наблюдается при анализе брикетов. При брикетировании эталоны готовят на основе SiO_2 с добавлением Mo и Cu. При анализе порошков пробы и эталоны должны иметь сходные основы. Вероятная ошибка в воспроизводимости ±5%. Г. Кибисов

69155. Усовершенствованный метод с формальдоксимом для определения марганца в растительном материале. Брадфилд (An improved formaldoxime method for the determination of manganese in plant material. Bradfield E. G.), Analyst, 1957, **82**, № 973, 254—257 (англ.)

Навеску 1 *г* высушенного при 105° материала обрабатывают 25 *мл* конц. HNO_3 при слабом нагревании, добавляют 2,5 *мл* 60%-ной $HClO_4$, нагревают до удаления паров $HClO_4$, добавляют 25 *мл* воды, фильтруют и разбавляют фильтрат до 100 *мл*. Аликвотную порцию р-ра, содержащую 10—50 γ Mn, разбавляют до ∼ 30 *мл* и вводят 5 *мл* р-ра N-оксиэтилэтилендиаминтриуксусной к-ты (10 *г* в 100 *мл* р-ра); нейтрализуют свободную $HClO_4$ при помощи 10%-ного р-ра NaOH, вводят 1 *мл* разб. р-ра формальдоксима (20 *г* параформальдегида и 55 *г* $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ растворяют в кипящей воде и разбавляют до 100 *мл*; разб. р-р получают из данного р-ра 10-кратным разбавлением) и через ⩽2 мин. 2 *мл* р-ра NaOH. Смесь выдерживают 2 часа при 65°, охлаждают, разбавляют до 50 *мл* и фотометрируют при 450 мμ в 4-*см* кювете. Описанный метод не требует большей затраты времени, чем периодатный, чувствительность его в ∼5 раз выше. И. Каринская

69156. Фотометрическое определение железа в форме гексароданоферрата трибутиламмония. Циглер, Глемзер, Петри (Die photometrische Bestimmung des Eisens als Tributylammonium-hexarhodano-ferrat (III). Ziegler Max Glemser Oskar, Petri Norbert), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 2, 81—98 (нем.)

При взаимодействии Fe^{3+} в среде ацетатного буферного р-ра с pH 3,4 с р-ром SCN^- и ацетатом трибутиламмония образуется окрашенное соединение, имеющее ф-лу $[HN(C_4H_9)_3]_3 \cdot [Fe(SCN)_6]$. Выделенные из лед. CH_3COOH (при 60°) кристаллы хорошо растворимы в CH_3OH, этиленхлориде, $CHCl_3$, нитробензоле, кетонах и этилацетате, плавятся при 94° и имеют максимум поглощения при 485 *мμ*. Фотометрич. метод пригоден для определения 0,1—1,5 γ и 1—20 γ Fe^{3+}, в качестве экстрагента употребляют амилацетат. Определению Fe не мешают щел. и щел.-зем. металлы, ⩽ 25 *мг* Zn, ⩽50 *мг* Cd, ⩽2 *мг* Sn, ⩽5 *мг* Sb, ⩽10 *мг* Bi^{3+}, ⩽ 1,5 *мг* Ti^{4+} и ⩽1,5 *мг* NaF; мешают в незначительной степени фосфаты щел. металлов, а также Cr^{3+} и Mn^{2+} при высоких конц-иях; мешают Cu^{2+}, MoO_4^{2-} и WO_4^{2-}. В присутствии Al к р-ру сравнения добавляют Al^{3+}; осадок, образующийся в присутствии Pb, отфильтровывают. Определению 2,5 γ Fe^{3+} не мешает 8 *мг* Ni, при более высоком содержании его отделяют экстрагированием в форме комплекса с пиридином и роданидом. Описано определение Fe в Al-сплавах и латуни. Т. Леви

69157. Фотометрический метод определения железа при помощи соли три-*н*-бутиламмония и 7-йод-8-оксихинолин-5-сульфокислоты. Циглер, Глемзер, Петри (Die photometrische Bestimmungsmethode des Eisens mit Tri-*n*-butylammoniumsalz und 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure. Ziegler Max, Glemser Oskar, Petri Norbert), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 3, 170—182 (нем.)

Метод открытия Fe^{3+} в форме три-*н*-бутиламмониевой соли комплекса Fe (3+) с ферроном (РЖХим, 1957, 37988) модифицирован для количеств. определения Fe^{3+}; окрашенное соединение экстрагируют амиловым спиртом. 25—50 *мл* умеренно кислого анализируемого р-ра, содержащего < 150 γ Fe^{3+}, смешивают с 2—5 *мл* ацетатного р-ра (50 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ + + 500 *г* лед. CH_3COOH разбавляют до 1 *л*), 4 *мл* 0,1%-ного р-ра феррона и 1—2 *мл* ацетата трибутиламмония. Встряхивают с 5 *мл* амилового спирта; через ∼20 мин. отделяют спирт. слой, который разбавляют до 10 *мл* и фотометрируют при 610 *мμ*. При pH 2—7,5 окраска устойчива > 7 суток. Ионы щел. металлов, Mg и Ca, не мешают; в присутствии Zn и > 100 γ Ni необходимо употреблять большее кол-во реактива; Co при соотношении Fe : Co = 1 : 10 000 не мешает; 50, 25 и 10 γ Fe^{3+} определяют с достаточной точностью соответственно при Fe : Mn (2+) = 1 : 100 000, Fe : Cr = 1 : 40 000 и Fe : Al = 1 : 200 000; 10-кратный избыток Ti и 100-кратный избыток Sb не мешают, при большом содержании Ti добавляют цитрат Na; обсуждены помехи за счет других катионов и ряда анионов. Т. Леви

69158. К определению остатка железа в растворе регенерированных сернокислых солей никеля и меди. Панышев А. С., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 4, 37

2—3 капли р-ра наносят на бумагу, покрытую слоем кальцинированной соды; образующаяся пленка карбонатов Ni и Cu (яблочно-зеленого цвета) при > 3—5% Fe меняет свою окраску за счет образования окисных соединений Fe желто-бурого цвета.
И. Каринская

69159. Экспрессное определение никеля экстракционным методом. Гиндин Л. М., Коуба Э. Ф., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 1, 19—20

Навеску гидроокиси или окиси Co (0,1—0,02 *г*) растворяют в конц. HCl, металлич. Co — в HNO_3 (1 : 1). К 25 *мл* р-ра (для металла 10 *мл*) в делительной воронке (ДВI) добавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра цитрата натрия, 2 *мл* конц. NH_4OH, 15 *мл* 1%-ного р-ра диметилглиоксима в CH_3OH, 20 *мл* $CHCl_3$ и встряхивают. Органич. слой сливают в другую делительную воронку (ДВ II). В ДВ I добавляют 10 *мл* $CHCl_3$, встряхивают, органич. слой сливают в ДВ II, а водный — отбрасывают. В ДВ II добавляют 15 *мл* NH_4OH (1 : 50), встряхивают и сливают органич. слой в ДВ I, отбрасывая водн. слой. В ДВ I добавляют 15 *мл* 0,5 н. HCl, встряхивают, сливают нижний слой в ДВ II, добавляют такое же кол-во к-ты, встряхивают и отбрасывают нижний слой. Экстракт из ДВ I и ДВ II переводят в мерную колбу емк. 100 *мл*, добавляют при перемешивании 10 *мл* 20%-ного р-ра сегнетовой соли, 10 *мл* 2 н. NaOH, 10 *мл* 5%-ного р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$ и 10 *мл* 1%-ного р-ра диметилглиоксима в 5%-ном р-ре NaOH. Через 15 мин. доводят р-р до метки, перемешивают и колориметрируют, фоном служит контрольная проба. Работают с фотоколориметром ФЭК-М с синим светофильтром (30-*мл* кювета). Калибровочную кривую строят по р-рам $NiSO_4$.
М. Пасманик

69160. Колориметрическое определение палладия *n*-нитрозодифениламином с применением неводных растворителей. Пржевальский Е. С., Шленская В. И., Разина И. С., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 1, 111—116

К р-ру, содержащему до 5 γ Pd, прибавляют 2 *мл* буферной смеси (pH 1,8), 0,5 *мл* 0,005%-ного водно-спиртового р-ра *n*-нитрозодифениламина и доводят объем водой до 10 *мл*. Реакционную смесь нагревают 30 сек. при 55—60°, охлаждают и экстрагируют образующееся окрашенное соединение тремя порциями *н*-бутилового спирта по 2 *мл* каждая в течение 2 мин. Оптич. плотность экстракта измеряют при 533 *мμ*. Не мешают Co, Ni, Fe, Cu, Pt (4+), Ir, если последний восстановить р-ром $FeSO_4$. Относительная ошибка не превышает 2—3%. Окрашенные р-ры в *н*-бутиловом спирте подчиняются закону Бера при конц-ии от 0,5 до 5 γ Pd в 10 *мл*. Методом изомолярных серий установлено, что состав образующегося соединения в *н*-бутиловом спирте отвечает ф-ле $(C_6H_5NH—C_6H_4—NO)_2 \cdot PdCl_2$.
В. Сазанова

69161. Применение β-фурфуральдоксима для определения больших количеств палладия в присутствии меди и никеля. Пшеницын Н. К., Некрасова Г. А., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 2, 205—207 (рез. англ.)

При помощи β-фурфуральдоксима можно успешно отделять большие кол-ва Pd от Ni и Cu. После отделения Pd β-фурфуральдоксимом в фильтрате определяют Ni и Cu при помощи салицилальдоксима. В. С.

69162. Спектральное определение углерода в осадочных породах с применением дуги постоянного тока. Деннен (Spectrographic determination of carbon in sedimentary rocks, using direct-current arc excitation, **Dennen William H.**), Spectrochim. acta, 1957, **9**, № 1, 89—97 (англ.)

Углерод содержится в осадочных породах в виде карбонатов, гидрокарбонатов или графита в весьма широких пределах конц-ий. При анализе определяют отдельно углерод, связанный в виде CO_2 и в виде графита. Образец природы измельчают до 100 меш, высушивают при 110° и делят на 2 части. Одну часть образца смешивают с кварцем в отношении 1 : 1 и определяют сумму углерода. Другую часть взвешивают (p_1) и обрабатывают теплой 1 н. HCl для удаления углерода, сосредоточенного в виде CO_2. Остаток отфильтровывают, сушат и взвешивают (p_2) смешивают с 1 ч. SiO_2 и определяют углерод в виде графита по полосе CN 3883 A. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока при 6*а* между медными электродами. В нижнем электроде диам. 3 *мм* высверливают конич. отверстие с углом при вершине 82° и набивают отверстие подготовленным образцом. Контрэлектрод имеет диам. в 1,5 *мм*. Для получения наибольшей чувствительности проектируют центральную часть дуги на щель спектрографа. Спектр фотографируют в течение 30 сек. на большом призменном спектрографе E-492 со стекляной оптикой. Градуировочный график строят в логарифмич. координатах отдельно для графита и CO_2. Наклон графиков совпадает и равен ~ 0,7. Эталонами служат образцы, анализированные хим. методом, либо синтетич. смеси графита с SiO_2. При расчете конц-ий графита и углерода в виде CO_2 в экспериментально найденные величины интенсивностей линии CN 3883A ($I_{полная}$ и $I_{остатка}$) вводят поправки по ур-ниям $I_{графита} = I_{остатка} P_1 / P_2$ и $I_{CO_2} = I_{полная} - I_{остатка} (P_1 / P_2) \cdot 0{,}273 \cdot 0{,}85$; где 0,273 — коэф. пересчета от C к CO_2 (12/44), а 0,85 — коэф., учитывающий разницу в интенсивностях линии CN при возбуждении образцов с одинаковым кол-вом C, находящегося в виде CO_2. Квадратичная ошибка, характеризующая воспроизводимость анализа, составляет ~ 13%.
Б. Львов

69163. Рекомендуемые методы анализа сточных вод. Метод определения азота.— (Recommended methods for the analysis of trade effluents. Method for the determination of combined nitrogen.—), Analyst, 1957, **82**, № 973, 276—284 (англ.)

Описан метод определения азота, находящегося в сточных водах в виде аммонийного, альбуминного, органических соединений, нитратов, нитритов и общего содержания неокисленного азота. Метод заключается в переводе азота в аммиак, отгонке последнего и определении содержания аммиака с реактивом Несслера или титрованием. Приведены прописи выполнения анализа для каждой из перечисленных форм азота.
Д. Васкевич

69164. Определение нитратов в котловой воде при помощи 1,3-ксилен-1,3-ола-4 (2,4-ксиленола). Суэйн (Determination of nitrates in boiler water by 1,3 xylen-4-ol (2,4-xylenol). **Swain J. S.**), Chemistry and Industry, 1957, № 16, 479—480 (англ.)

К пробе воды (5 *мл*) добавляют 15 *мл* 85%-ной H_2SO_4 и 1 *мл* 5% р-ра ксилен-1/3-ола-4 в лед. CH_3COOH. Охлаждают, выдерживают 30 мин. при 35°, переносят в дистилляционную колбу со 100 *мл* воды и отгоняют 40 *мл* дистиллата в пробирку Несслера с 10 *мл* 2 н. NaOH. Фотометрируют с фильтром Илфорд № 601, употребляя в качестве р-ра сравнения смесь реактивов. При ≤ 300 γ/*мл* $NaNO_3$ закон Бера выполняется. Описанный метод применим для анализа природных вод. 50 γ/*мл* NaCl, Na_2SO_4, Na_3PC_4 и 50 γ/*мл* Na_2SO_3 не мешают.
И. Каринская

69165. Метод микроопределения нитратов в растительных тканях и почвенных экстрактах. Мерфи (A method for the microestimation of the nitrates in plant tissue and soil extracts. **Murphy Roderick P.**), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 4, 231—234 (англ.)

Нитраты в растительных и почвенных экстрактах восстанавливают сплавом Деварда в кислой среде до NH_3, который определяют микродиффузионным методом Конвея (Conway E. J. Microdiffusion analysis and volumetric Error. 2 nd ed. London, Crosby Lockwood and Son, Ltd, 1947). Метод применен для определения нитратов в яблоневых листьях. 10 *г* листьев растирают с 50 *мл* воды и фильтруют; 2 *мл* экстракта вносят в пробирку, прибавляют 1 *мл* 3 н. HCl, 3 *мл* воды, 0,2 *г* сплава Деварда и нагревают 1 час при 100°. Разбавляют водой до 10 *мл* и 1 *мл* этого р-ра используют для определения NH_3 в приборе Конвея. Нитраты, прибавленные к растительным и почвенным экстрактам (не содержащим I), были точно определены предложенным методом. Продолжительность определения ~1 час. А. Немодрук

69166. **Определение аммиака и летучих алифатических аминов косвенным полярографическим методом. Плетиха Р., Штефан В.,** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 2, 252—258 (рез. англ.)

Метод определения NH_3 и аминов основан на их осаждении реактивом Несслера и полярографич. определении Hg (2+) в полученном осадке после переведения в тиосульфатный комплекс. В. Сазанова

69167. **Капельная реакция на фосфор. Цехнер** (Tüpfelreaktion auf Phosphor. Zechner S.), Mikrochim. acta, 1957, № 2, 159—160 (нем.; рез. англ., франц.)

P (5+) открывают по капельной р-ции, выполняемой на фильтровальной бумаге, пропитанной хинолинмолибдатным реактивом (10 *г* $Na_2MoO_4 \cdot 12H_2O$ растворяют в 25 *мл* воды, к р-ру добавляют 11 *мл* конц. HCl и 10 *мл* конц. HNO_3; 1,4 *мг* хинолина растворяют в смеси 15 *мл* воды, 7 *мл* конц. HCl и 6 *мл* конц. HNO_3; р-ры смешивают и добавляют 60 *мл* воды). Смоченный реактивом фильтр сушат при 60—70°, на середину фильтра наносят 0,05 *мл* испытуемого р-ра, 0,1—1,6 *М* по HCl или HNO_3. В присутствии P появляется светло-желтая окраска. Открываемый минимум 1 γ P (5+). 0,1 *мг* Fe(3+) мешает. И. Каринская

69168. **Уточнение ускоренного метода определения ангидрида фосфорной кислоты. Мартова Т. Г., Телентюк Е. С., Маркова Л. К.,** Сообщ. Сахалинск. комплексн. н.-и. ин-та. АН СССР, 1956, вып. 4, 98—101

Навеску растертого фосфорита в накрытом стакане смачивают водой и обрабатывают 50 *мл* царской водки. По прекращении бурной р-ции нагревают до кипения и кипятят 30 мин., периодически растирая остаток стеклянной палочкой. Затем стакан снимают с плитки, прибавляют 20—25 *мл* горячей воды, дают остатку отстояться и фильтруют через фильтр с синей лентой. Остаток на фильтре промывают несколько раз горячей водой, подкисленной HNO_3. Фильтрат упаривают до 5—10 *мл* и нейтрализуют 10%-ным NH_3 до появления мути. Полученный р-р нагревают до 40—50° и приливают к нему тонкой струей молибденовую жидкость (150 *г* молибдата аммония растворяют в 1 *л* воды и вливают этот р-р в 1 *л* HNO_3, уд. в. 1,2). Осадитель берется в кол-ве, превышающем в ~ 10 раз требуемое ф-лой $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ в расчете на ожидаемое содержание P. Р-р с осадком выдерживают 2 часа. Если р-р остается желтым, то необходимо добавить еще молибденовой жидкости и дать постоять 12—24 часа. При анализе фосфоритов, в которых присутствует F^-, необходимо прибавить H_3BO_3. Выпавший осадок отфильтровывают через фильтр с синей лентой, промывают его 2—3 раза промывной жидкостью (50 *г* NH_4NO_3 и 40 *мл* HNO_3, уд. в. 1,153, разбавляют водой до 1 *л*), а затем холодным 0,25%-ным р-ром KNO_3 до нейтр. р-ции промывной воды. Осадок вместе с фильтром переносят в стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют в избытке 0,25 н. NaOH. Р-р разбавляют водой до 120—150 *мл*. Избыток 0,25 н. NaOH оттитровывают 0,1 н. HCl в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски. В. Сазанова

69169. **Об условиях фотометрического определения мышьяка в виде синей мышьяковомолибденовой кислоты. Финкельштейн Д. Н., Крючкова Г. Н.,** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 2, 196—200 (рез. англ.)

Для исключения потерь As при определении малых его кол-в необходимо дистиллят, состоящий из смеси $AsCl_3$, HCl, HBr и воды, улавливать р-ром H_2O_2, а после выпаривания дистиллята сухой остаток, содержащий H_3AsO_4, растворять в миним. кол-ве щелочи. Быстрая колич. отгонка $AsCl_3$ из солянокислого р-ра осуществима без пропускания нейтр. газа, если конц-ия хлористого водорода в исходном р-ре не ниже 15 вес.%. Высокой устойчивостью и воспроизводимостью обладают р-ры синего гетерополикомплекса, полученные при восстановлении мышьяковомолибденовой к-ты сульфатом гидразина в сернокислой среде и при незначительной конц-ии солей. Оптич. плотность таких р-ров в пределах 0,005—0,1 *мг* As не изменяется более месяца. В. Сазанова

69170. **Фотометрическое определение мышьяка в техническом железе с помощью диэтилдитиокарбамата серебра. Вечера, Бибер** (Photometrische Bestimmung von Arsen in technischem Eisen mit Silber-Diäthyldithiokarbamat. Večera Z., Bieber B.), Gießereitechnik, 1957, 3, № 3, 61—64 (нем.)

Восстанавливают As до AsH_3, последний поглощают пиридиновым р-ром диэтилдитиокарбамата серебра (ДС), который в присутствии AsH_3 приобретает красную окраску; интенсивность окраски пропорциональна кол-ву As. Навеску 0,1 *г* железа, чугуна или стали растворяют в 10—20 *мл* HNO_3 (1 : 10) с добавлением 1 *мл* 40%-ной H_2O_2 (необходимой для предотвращения потери As в виде AsH_3). Для ускорения растворения нагревают и в несколько приемов прибавляют от 5 до 25 *мл* конц. HNO_3. По окончании растворения для удаления HNO_3 добавляют 1 *мл* конц. H_2SO_4 и нагревают до выделения SO_3. Затем стенки чашки смывают 10 *мл* воды, добавляют 1 *мл* конц. H_2SO_4 и снова упаривают до выделения SO_3. Разбавляют 10 *мл* воды и переносят в прибор для восстановления (если проба содержит более 40 γ As, то берут аликвотную порцию р-ра). Для восстановления As (5+) до As (3+) прибавляют 2,5 *мл* конц. HCl, 1 *мл* р-ра $SnCl_2$ (40 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 100 *мл* конц. HCl) и 2 *мл* 13%-ного р-ра KJ. Спустя 15 мин. прибавляют 5 *г* металлич. Zn и для поглощения образующегося AsH_3 присоединяют к поглотителю, содержащему 10 *мл* 0,5%-ного пиридинового р-ра ДС (при этом трубку, подводящую AsH_3, возможно глубже погружают в р-р ДС). В процессе восстановления прибавляют еще от 7,5 до 10 *мл* конц. HCl. По окончании отгонки AsH_3, продолжающейся 1—1,5 часа, измеряют интенсивность красной окраски пиридинового р-ра ДС с помощью фотометра с зеленым светофильтром (кювета 12 *мм*). В качестве р-ра сравнения применяют пиридиновый р-р ДС. Точно также проводят слепую пробу. Содержание As определяют по калибровочной кривой. Ошибка определения ± 0,0004%. Sb мешает. А. Немодрук

69171. **Титриметрическое определение арсенита марганцовокислым калием и сульфатом четырехвалентного церия. Хлористый йод в качестве катализатора в сернокислой среде. Рао, Рао** (Volumetric estimation of arsenite with potassium permanganate and ceric sulphate. Iodine monochloride catalysis in sulphuric acid medium. Rao K. Bhaskara, Rao G.

G o p a l a), Z. analyt. Chem., 1957, **155**, № 3, 161—165 (англ.)

Мышьяковистая к-та (I) с $KMnO_4$ (II) и Ce (4+) в сернокислых р-рах (СР) реагирует медленно, вследствие чего прямое титрование I р-ром II или Ce (4+) практически невозможно. I с II в р-рах HCl реагируют достаточно быстро, но установление конечной точки (КТ) затрудняется вследствие неустойчивости розовой окраски II в присутствии HCl. Для ускорения р-ций I с II и Ce (4+) предлагается применение JCl в качестве катализатора. 1 капля 0,005 *M* р-ра JCl на каждые 50 *мл* реакционной смеси (РС) позволяет непосредственно титровать I р-ром II в СР при комнатной т-ре. Применение $\geqslant$0,5 *мл* 0,005 *M* р-ра JCl затрудняет определение КТ вследствие появления желто-коричневой окраски свободного йода. Изменение конц-ии H_2SO_4 не оказывает влияния. При титровании 0,0312—0,2492 ммоля I в 1 н. H_2SO_4 в объеме 50 *мл* с применением 0,1 *мл* 0,005 *M* р-ра JCl 0,05 н. р-ром II ошибка $\leqslant$0,2%. В присутствии 0,5—1 *мл* 0,05 *M* р-ра JCl на каждые 50 *мл* РС в СР ($\leqslant$**2 н.**) I непосредственно титруют р-рами Ce (4+), определяя КТ при помощи ферроина. При определении 0,0282—0,2256 ммолей I в 0,5 н. H_2SO_4 ошибка $\leqslant$0,4%. КТ в этом случае определяется также потенциометрически (при конц-ии $H_2SO_4 < 1$ н.) с применением 0,5—1 *мл* 0,005 *M* р-ра JCl на каждые 50 *мл* РС. В присутствии JCl возможно также титрование Ce (4+) р-рами I.

А. Немодрук

69172. Кулометрическое титрование сурьмы йодом, генерированным электрическим током. Л и н г е н, Б а р д (Coulometric titration of antimony with electrogenerated iodine. L i n g a n e James J., B a r d A l l e n J.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 3, 271—273 (англ.; рез. нем., франц.)

Предложено кулометрич. титрование Sb(3+) йодом, генерированным электрич. током. Титрование производится при pH 8 в 0,1 *M* фосфатном буферном р-ре, содержащем 0,1 *моль/л* KJ и 0,025 *моль/л* виннокислого калия. Последний вводится для предотвращения гидролитич. осаждения сурьмы. Для титрования применяется электрич. ток постоянной силы (в пределах от 2 до 33 *ма* с отклонением ± 0,01%). Конечная точка титрования определяется как амперометрическим, так и потенциометрическим методом. Производят также слепое титрование с тем же кол-вом реактивов и учитывают соответствующую поправку. При титровании от 0,06 до 10 *мг* Sb средняя ошибка составляет от 0,001 до 0,01 *мг*. Продолжительность титрования 100—500 сек. Возможно также визуальное определение конечной точки с применением в качестве индикатора крахмала. Точность определения в этом случае несколько меньше.

А. Немодрук

69173. Применение раствора двухвалентного хрома при определении сурьмы. Ш а т ь к о П. П., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 2, 201—204 (рез. англ.)

Ион Cr^{2+} количественно восстанавливает Sb (5+) в нейтр. или слабокислых р-рах до элементарного состояния. Ионы As не восстанавливаются. Металлическую Sb окисляют в присутствии H_2SO_4 титрованным р-ром $K_2Cr_2O_7$, избыток $K_2Cr_2O_7$ титруют солью Мора в присутствии фенилантраниловой к-ты. При применении в качестве индикатора дифениламина лучшие результаты получаются, если после растворения металлической Sb в титрованном р-ре $K_2Cr_2O_7$ (в сернокислом р-ре) прибавить р-р соли Мора и избыток последней оттитровать р-ром $K_2Cr_2O_7$ в присутствии H_3PO_4. При содержании > 1 *мг* Sb лучше применять 0,2 н. $K_2Cr_2O_7$. При меньших кол-вах Sb следует применять 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$. 3- и 5-валентный As не мешает. Чувствительность метода 0,05 *мг* Sb в 100 *мл* р-ра.

В. Сазанова

69174. Быстрый микроколориметрический метод определения сурьмы в крови. Ц а о Ц з и н ь - х у н, Л у Ю н - ц ю а н ь, Т а н Т э н - х а н ь (血液中微量銻的測定法. 曹金鴻，盧湧泉，湯騰漢)，藥學學報， Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1956, **4**, № 4, 347—352 (кит.; рез. англ.)

Пробу крови 1 *мл* помещают в стеклянную пробирку (25 × 150 *мм*), прибавляют 1 *мл* конц. HNO_3 и осторожно нагревают на слабом пламени, пока р-р не примет янтарную окраску. Прибавляют 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 и снова осторожно нагревают до появления густых белых паров. Если р-р получился не прозрачным, то прибавляют ~5 капель HNO_3 и нагревают несколько раз до получения прозрачного бесцветного р-ра. Охлаждают, прибавляют 1 *мл* р-ра NaCl, 0,5 *мл* р-ра $NaNO_2$, встряхивают 2 мин. и прибавляют 1 *мл* р-ра мочевины. Смесь переносят в делительную воронку, содержащую 10,0 *мл* бензола. Промывают пробирку 3 раза по 5 *мл* дистил. водой, прибавляют 10 капель р-ра малахитовой зеленой и немедленно встряхивают 5 мин. Бензольный слой отбирают в центрифужную пробирку и для отделения от капель воды центрифугируют 3 мин., затем переносят в 10-*см* ячейку фотоколориметра и определяют экстинкцию со светофильтром Илфорд-607, применяя бензол в качестве нулевого р-ра. Описанным способом определяется 0,1—3,0 γ Sb в 1 *мл* р-ра, продолжительность определения 8—12 мин.

Д. Васкевич

69175. К весовому определению сульфата в форме сульфата бензидина. Г о т ш а л ь к, Д е м е л ь (Zur gravimetrischen Sulfatbestimmung als Benzidinsulfat. G o t t s c h a l k G., D e h m e l P.), Z. analyt. Chem., 1957, **155**, № 4, 251—263 (нем.)

Нейтральный р-р, содержащий SO_4^{2-}, подкисляют 0,5 *мл* 2 н. HCl (до pH 1—2), разбавляют до 40 *мл*, нагревают до кипения и по каплям вводят в течение 10—15 мин. 25 *мл* 0,1 *M* р-ра хлоргидрата бензидина. Прибавляют 35 *мл* C_2H_5OH, перемешивают (объем р-ра ~100 *мл*), спустя 120 мин. фильтруют через фильтровальный тигель 63а 64, осадок промывают спиртом (2 × 3 *мл*) и эфиром (2 × 1 *мл*), просасывают 20 мин. воздух или сушат 30 мин. при 105°. Промывание C_2H_5OH и эфиром и сушку продолжают до постоянного веса осадка. Метод применим для определения 0,5—10 *мг* S. Мешающие катионы удаляют методом ионного обмена; CrO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SiF_6^{2-} и NO_2^- удаляют окислением, восстановлением или ионным обменом. $\leqslant$ 10 *мг* P не мешает; при бо́льших кол-вах P удаляют в форме $MgNH_4PO_4$. Среднеквадратичная погрешность (для 48 опытов) составляет ± 0,0328 *мг* S. Описано определение SO_4^{2-} в Ni-содержащих материалах, жести, окиси циркония, сырой воде и метиленовой голубой. Осадок сульфата бензидина по сравнению с $BaSO_4$ обладает меньшей плотностью и соответственно большим объемом.

И. Каринская

69176. Определение сульфатов в растворах с большим содержанием хлоридов. Л а н г, П и л ь ц (Maßanalytische Bestimmung von Sulfat in Lösungen mit größeren Chlorid-Gehalten. L a n g G ü n t e r, P i l z K a r l), Kali und Steinsalz, 1957, **2**, № 3, 100 (нем.)

Определение сульфатов (I) титрованием р-ром $BaCl_2$ с применением ализарина S в качестве абсорбционного индикатора (РЖХим, 1955, 19036) затрудняется в присутствии больших кол-в хлоридов (II) ввиду отсутствия четкого перехода окраски индикатора. Для устранения мешающего влияния II предложено титровать I в присутствии ацетата ртути (III). Ионы Hg^{2+} связывают ионы Cl^- в практически недиссоциирующие молекулы $HgCl_2$ и частично в комплексные ионы $HgCl_3^-$ и $HgCl_4^{2-}$. Полное устранение влияния II достигается при соотношении $Hg^{2+} : Cl^- \geqslant 3,5 : 10$. Ошибка определения I в присутствии больших кол-в

II с применением III такая же (± 0,2%), как и при определении I в р-рах с низким содержанием II. Метод применен для определения I в производственных щелоках при получении едких щелочей.
А. Немодрук

69177. **Окислительное определение тиосульфатов щелочными феррицианидами с применением четырехокиси осмия в качестве катализатора.** Дешмукх, Бапат (Oxidative determination of thiosulphate by alkaline ferricyanide using osmium tetroxide as a catalyst. Deshmukh G. S., Bapat M. G.), Z. analyt. Chem., 1957, 156, № 2, 105—108 (англ.)

Изучено окисление тиосульфатов (I) до сульфатов щел. феррицианидами (II) в присутствии OsO_4 в качестве катализатора. Наибольшая скорость окисления I имеет место в 8—10%-ных р-рах KOH. Увеличение скорости окисления I достигает таких размеров, что позволяет вести непосредственно титрование I р-рами II и наоборот. Конечную точку титрования (КТТ) определяют потенциометрически. Ошибка определения ~0,5%. Возможно также фотометрич. определение КТТ с помощью фотоэлектроколориметра с голубым светофильтром (430—470 *мμ*), основанное на определении избытка II по их желто-зеленой окраске. Разработан также метод определения I с добавлением избытка II с последующим титрованием II щел. р-ром As_2O_3 и потенциометрич. определением КТТ. Кол-во I может быть определено титрованием образующегося в эквивалентном кол-ве ферроцианида р-ром $Ce(SO_4)_2$ в 1 н. HCl с применением Fe-фенантролинового комплекса в качестве индикатора или потенциометрически. Разработан метод йодометрич. определения ферроцианида.
А. Немодрук

69178. **Исследование различных методов определения фтор-иона.** Фунасака, Каванэ, Кодзима (Investigation on several methods of determination of fluoride ion. Funasaka Wataru, Kawane Makoto, Kojima Tsuguo), Mem. Fac. Engng, Kyoto Univ., 1956, 18, № 4, 414—423 (англ.)

Проведено сравнительное изучение различных методов определения F. Из весовых и титрометрич. методов исследованы: 1) весовое определение в виде PbFCl, 2) титриметрич.— в виде PbFCl, 3) весовое — в виде CaF_2, 4) метод Оффермана (титриметрич. определение в виде SiF_4, титруемого щел. р-ром), 5) титриметрич. определение с помощью $AlCl_3$, 6) кондуктометрич. титрование р-ром $AlCl_3$ и 7) титриметрич. определение посредством $Th(NO_3)_4$. Продолжительность каждого определения соответственно составляет (в часах): 3,5; 2,5; 6,0; 1,3; 0,3; 1,0 и 0,6. Точность каждого из методов характеризуется средним значением из 8 определений (процент найденного кол-ва F от взятого), которое составляет соответственно (методы 1—4 для больших кол-в F и методы 5—7 для малых): 98,55; 98,34; 97,29; 99,58; 98,43; 98,69 и 98,58. С учетом точности и воспроизводимости результатов, а также быстроты и легкости выполнения из весовых методов наиболее пригодным является определение в виде PbFCl и из титриметрич.— определение с помощью $AlCl_3$ (с эриохромом черным Т в качестве индикатора). Из колориметрич. методов определения F исследованы: 1) железо-роданидный, 2) железо-салицилатный, 3) торий-ализариновый, 4) цирконий-ализариновый и 5) алюминий-гематоксилиновый. При определении F железо-салицилатным методом мешают карбонаты; при железо-роданидном и торий-ализариновом методах — сульфаты. По точности и воспроизводимости результатов наиболее пригодными для определения F являются торий-ализариновый и цирконий-ализариновый методы для конц-ий от 0 до 5 γ F на 1 *мл* и железо-салицилатный — при определении ~10 γ F на 1 *мл*.
А. Немодрук

69179. **Прямое микроопределение фтора при помощи хлорида трифенилолова. (Двухфазное осаждение).** Балцо, Шифнер (Eine direkte mikrogravimetrische Fluorbestimmung mit Triphenylzinnchlorid. (Zweiphasenfällung). Ballcze H., Schiffner H.), Mikrochim. acta, 1956, № 12, 1829—1833 (нем.; рез. англ., франц.)

Метод 2-фазного осаждения (РЖХим, 1957, 19627) при помощи хлорида трифенилолова применен для весового определения 10—150 γ F^-. К~ 2 *мл* исследуемого р-ра с pH 4—8 в фильтровальном стаканчике добавляют ~ 2 *мл* р-ра хлорида трифенилолова (~2-кратное кол-во по отношению к стехиометрич.) в $CHCl_3$, насыщ. фторидом трифенилолова (I), закрывают стаканчик спец. крышкой и начинают сначала медленное, затем быстрое (30 мин.) перемешивание при помощи магнитной мешалки. Смесь оставляют на несколько мин. (в присутствии фосфатов и боратов фильтруют немедленно) и отсасывают обе жидкие фазы. Осадок промывают водой и $CHCl_3$, насыщенным I, сушат осадок I при 110° и взвешивают. Содержание F в осадке I составляет 5,152%. Al и Fe не мешают.
Т. Леви

69180. **Амперометрическое титрование микрограммовых и субмикрограммовых количеств фторида.** Джоханнессон (The amperometric titration of microgram and submicrogram quantities of fluoride. Johannesson J. K.), Chemistry and Industry, 1957, № 16, 480—481 (англ.)

Для определения 0,25—0,5 F^- в 10—20 *мл* р-ра предложен метод амперометрич. титрования р-ром $Th(NO_3)_4$ с вращающимся Al-электродом и стационарным Pt-анодом. Вращающийся электрод готовят из капиллярной трубки с внешним диам. 6,65 *мм*; по оси трубки расположена проволока из чистого Al (диам. 1,87 *мм*); длина выступающего участка составляет ~ 6 *мм*. Между Al-проволокой и трубкой помещают воск; титрование ведут в среде разб. $HClO_4$. К 20 *мл* р-ра, содержащего 1—10 γ F^-, добавляют 0,3 *мл* $HClO_4$, вводят электроды (Al-электрод предварительно очищают наждаком, выдерживают в конц. HNO_3 и не смывая к-ты, вводят в р-р). 0,01 н. р-р $Th(NO_3)_4$ вводят порциями, через интервалы 60 сек. Конечную точку титрования определяют по пересечению прямолинейных участков прямой зависимости объем титранта (10^2 *мл*) — показания гальванометра.
И. Каринская

69181. **Меркуриметрическое определение хлоридов в воде.** Гришпун А. Л., Тихонов А. С., Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 40, 45—47

Пробу профильтрованной котловой воды (10 *мл*) нейтрализуют H_2SO_4 или HNO_3 по фенолфталеину; добавляют небольшой избыток к-ты, 0,1 *мл* 10-ного р-ра нитропруссида Na и титруют 0,1 н. р-ром $Hg(NO_3)_2$ до неисчезающего помутнения (образующегося при соотношении $[Cl^-]:[Hg^{2+}]$, равном 2+]. Результаты описанного метода и аргентометрического хорошо согласуются. В присутствии восстановителей пробу воды предварительно обрабатывают HNO_3 (на 100 *мл* воды добавляют 15 *мл* 4 н. HNO_3). При анализе воды с низким содержанием Cl^- употребляют более разб. р-р $Hg(NO_3)_2$.
И. Каринская

69182. **Анализ труднолетучих окислов на галоиды.** Чайка М. П., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 4, 421—425

Описан метод определения F и Cl в ThO_2 и U_3O_8 при возбуждении спектра в полом катоде. Разрядная стеклянная трубка охлаждается водой, катод укрепляется в трубке на шлифе. Разряд происходит в атмосфере гелия при давл. 15 *мм* рт. ст., напряжение на электродах трубки во время разряда 400—500 *в*. Спектры фотографируют на стеклянном спектрографе ИСП-51 с камерой *F* = 270 *мм*, фотопластинки «Инфра 700». Ана-

лиз производят по линиям фтора 7037,4, 7128,0, 6856,0 и 6902,5 А и линиям хлора 7547,1 и 7256,6. А. Спец. опытами показано, что галоиды поступают в разряд не в результате распыления пробы, а от испарения в-ва. Поэтому труднолетучие основы образцов не образуют в спектре линий U и Th. Основная компонента пробы не влияет на возбуждение спектра F и Cl. Присутствие хлоридов щел. металлов в кол-ве сотых долей процента не мешает анализу, но 0,2% этих в-в резко снижает интенсивность линий F. Примесь углерода действует аналогично. Катод изготовлен из стали с внутренним диам. 6,5 *мм* и глубиной 17 *мм*. Для очистки гелий непрерывно пропускают через ловушку с углем, охлаждаемую жидким воздухом. Применяют 2 типа эталонов: с труднолетучими солями (напр., CaF_2) и среднелетучими. По скорости исчезновения линий Cl и F из образцов предварительно устанавливают необходимый тип эталонов. Ошибка, характеризующая воспроизводимость, равна ±10%, чувствительность анализа 10^{-4}%. При весе образца 10 *мг* абс. чувствительность равна 10^{-8} *г*.

Г. Кибисов

69183. Разложение навесок сплавлением применительно к полярографическому определению меди, цинка, свинца и кадмия. Лях А. И., Лисицина Е. В. Шистерова З. Н., Завод. лаборатория, 1957, 23, № 1, 20—23

Метод сплавления со смесью аммониевых солей (Исаков П. М., Качественный химический анализ руд и минералов методом растирания порошков. М., Госгеолтехиздат, 1955) применен для разложения навесок руд. сливов, кеков, пылей, концентратов и хвостов. Для полярографич. определения Cu навеску 0,2—0,5 *г* сплавляют 2—3-кратным кол-вом хлорид-нитратной смеси (NH_4Cl-NH_4NO_3, 1 : 1), плав растворяют в 15 *мл* 1,5%-ной HCl и полярографируют на фоне NH_4OH-NH_4Cl при 0,52 *в* (насыщ. к. э.). Для определения Zn навеску сплавляют с той же смесью, нагревают плав с 40—50 *мл* HCl (1 : 40) и цементируют Cu на Pb-пластинке; фильтрат нагревают с 8—10 каплями H_2O_2 и полярографируют на том же фоне при —1,44 *в* (насыщ. к. э.). Сплавление с указанной смесью применимо также при определение Pb и Cd; в этом случае полярографируют соответственно при —0,46 и —0,81 *в* (насыщ. к. э.).

Т. Леви

69184. Количественный спектральный анализ глинозема; влияние добавок графита на излучение спектров примесей. Хуттер (Analyse spectrographique quantitative de l'alumine; influence de l'addition de graphite sur l'émission spectrale des impuretés. Hutter J.-C.), 17-e Congr. G. A. M. S. Paris, 1954, 141—151 (франц.)

Описан анализ глинозема на содержание Cr, Ca, Ti, Zn, Na, V, Ga, Pb, Mg, Mn, Fe и Si. В порошок графита вводят 0,08% Li, 0,008% Sn и смешивают с Al_2O_3 в отношении 10 : 8. Пробу 30 *мг* помещают в канал угольного электрода диам. и глубиной 3 *мм*. Спектр возбуждают в дуге постоянного тока; пробу включают анодом. Сила тока 10 *а*, продолжительность экспозиции 30 сек. Спектры фотографируют на спектрографе Q-24, держатели электродов охлаждают водой. Графики строят в координатах $I_{ан} / I_{ср}$, $\lg C$. Чувствительность анализа для всех элементов $\sim 5 \cdot 10^{-4}$% (для Na $1 \cdot 10^{-2}$%). Для определения P и As изготовляют электрод с утоненной до 2 *мм* шейкой и каналом глубиной 11 *мм*. Воспроизводимость анализа обычно характеризуется ошибкой < 15%, для очень малых конц-ий ошибка возрастает до 50%.

Т. Гуревич

69185. Использование элюентной хроматографии в колонках с целлюлозой для систематического анализа специальных сталей. Вентурелло, Ге (The use of elution chromatography from cellulose columns for the systematic analysis of special steels. Venturello G., Ghe A. M.), Analyst, 1957, 82, № 974, 343—352 (англ.)

Предложен метод хроматографич. разделения и микрохим. определения Mo, Co, Mn, V, Ni и Cr в спец. сталях. 0,25 *г* стали растворяют в HCl (1 : 1), окисляют HNO_3, выпаривают почти досуха, остаток растворяют в HCl (1 : 1) и переносят в мерную колбу емк. 5 *мл*. Отбирают 0,2 *мл* р-ра, вносят в колонку (диам. 0,5, длина 20 *см*) с порошкообразной беззольной бумагой (ватман). В качестве элюентов применяют последовательно: ацетилацетон (вымывает Fe и Mo), метил-*н*-пропилкетон (вымывает Co и Mn), смесь метил-*н*-пропилкетона с HCl (вымывает V), смесь H_2O и разб. H_2SO_4 (вымывает Ni и Cr). В полученных элюатах содержание элементов определяют фотометрически обычными методами. Чувствительность метода 1 *мг* элемента в элюате. Максим. ошибка при однократном определении Co, Ni и Cr +0,05%, Mn, Mo и V +0,02% в стали.

Н. Будяк

69186. Влияние структурных составляющих стали на величины ΔS. Лопес-де-Аскона, Асенси-Альварес-Аренас (Influence des constituants structuraux des aciers sur les valeurs de ΔS. Lopez de Azcona J. M., Asensi Alvarez Arenas), 17-e Congr. G. A. M. S. Paris, 1954, 101—115 (франц.)

Описаны результаты исследования сталей, содержащих 0,4—1,54% С. Образцы закаливали и отжигали в соляной ванне при различных т-рах. Спектры возбуждали в искровом разряде от генератора Фейсснера при емкости 5,39 *см*, самоиндукции 0 и при экспозиции 1 мин. Контрэлектрод — Pt-проволока диам. 1 *мм*. Спектры фотографировали на большом спектрографе; аналитич. линии: Fe 2298,23 — C 2296,8 А. Графики, построенные в координатах ΔS — т-ра отжига, имеют максимумы при 400 и 700° и минимумы при 200 и 500°. Измерение твердости образцов на различных расстояниях от места, подвергшегося обжигу, показало, что изменение ΔS определяется физ.-хим. состоянием C в образце, а не процессами, происходящими в образцах под действием искрового разряда. Установлена связь величин ΔS с процессами образования различных структурных составляющих сталей, появление которых зависит от температурных условий закалки и отжига.

Т. Гуревич

69187. Меркуриметрическое определение цианидов в медноцианистых ваннах. Тихонов А. С., Гудис М. С., Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 40, 49—52

Для определения общего содержания цианида (свободного CN^- и связанного в комплекс $Cu(CN)_2^-$) в медноцианистых ваннах 10 *мл* электролита разбавляют до 100 *мл*, к 20—25 *мл* 0,1 н. р-ра $Hg(NO_3)_2$ приливают 10 *мл* разб. электролита и 5—10 *мл* 6 н. HNO_3. Избыток Hg^{2+} оттитровывают 0,1 н. р-ром NH_4SCN в присутствии 1 *мл* насыщ. р-ра железоаммиачных квасцов. Определение Cu производят йодометрич. методом или электролизом.

И. Каринская

69188. Некоторые применения спектрального анализа в лаборатории стекольного завода. Уорд, Хартли (Some applications of spectrographic analysis in a glass works laboratory. Ward W., Hartley F.), J. Soc. Glass Technol., 1956, 40, № 194, 37N—46N (англ.)

Описана схема колич. анализа песка и различных сортов стекол на основные компоненты. Измельченные пробы смешивают с угольным порошком и внутренним стандартом и набивают в канал угольных электродов. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока (10 *а*), электрод с образцом включают катодом. Для экспозиции выделяют прикатодный участок дуго-

вого разряда. Спектры фотографируют на спектрографе Е492. Градуировочные графики строят по химически анализированным образцам. При определении только щел. элементов пробы растворяют в смеси HF, H_2SO_4 или $HClO_4$, р-р выпаривают досуха и остаток растворяют в воде. Затем р-р анализируют на пламенном спектрофотометре при возбуждении спектров в ацетиленовом пламени лундегардовской горелки. Описаны примеры качеств. спектрального анализа неоднородностей и включений в стеклах. Ошибка колич. определений в среднем ~ 1,5%. Точность хим. методов для конц-ий, больших 5—6%, значительно выше спектрального анализа. Б. Львов

69189. Определение металлических примесей в смазочных маслах спектральным методом. Ильина Е. В., Тр. Ленингр. воен.-механ. ин-т, 1956, № 5, 68—72

С целью изучения износа деталей двигателей разработана методика определения Fe, Al, Cu, Sn, Pb и Si в масле. В тигле отвешивают 3 *г* масла, добавляют 2 *мл* олеата Ni и 1 *мл* олеата Ba, растворенных в бензине, и 100 *мг* графитового порошка. Содержимое тигля поджигают, остаток сушат при 800°, добавляют 200 *мг* графитового порошка и истирают в ступке. Спектры возбуждают в дуговом разряде переменного тока при 10 *а* при испарении в-ва из канала угольного электрода. Глубина канала 3 *мм*, диам. 4 *мм*, стенки канала заточкой на конус утонены до предела к концу электрода. Диам. рабочей части верхнего электрода 3 *мм*, дуговой промежуток 2,5 *мм*, продолжительность экспозиции 50 сек., пластинки «спектральные» тип II. Градуировочные графики строят в координатах $\lg(I_{ан}/I_{ср})$, $\lg C$, наклон графиков в пределах 0,5—0,8. Аналитич. линии: Fe 2953,9 — Ni 2892,6, Al 3092,7 — Ni 3134,1, Cu 3274,0 — Ni 3134,1, Si 2881,6 — Ni 2892,6, Sn 3262,3 — Ni 3134,1, Pb 2833,1 — Ni 2892,6 А. Миним. определяемые конц-ии — тысячные доли процента. Эталоны изготовляют синтетически. Ошибка анализа ±20%. Г. Кибисов

См. также: Определение: Se 68625, Mo 69380; Cu 69383, 70054; 23169Бх; Ca 69985, 69986, 70380; Mg 23170Бх; O_2 23133Бх; Fe 70302; NO_3^- и NO_2 70542; фосфорной к-ты 23171Бх; TiO_2 70286; щелочности H_2O 69580; сульфидов в сульфатных черных щелоках 70265; анализ гальванических ванн 69384. Анализ минералов 68628, 68629

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. П. Бусев, Ф. П. Судаков*

69190. Новый подход в определении микрограммовых количеств фосфорилирующих и ацилирующих агентов. Савилл (A new approach to the determination of microgram quantities of phosphorylating or acylating agents. Saville B.), Analyst, 1957, **82**, № 973, 269—274 (англ.)

Метод основан на р-ции мононитрозоацетона (I) $CH_3COCHOH$ с органич. фторфосфорпроизводными, тетраалкилпирофосфатами, уксусным ангидридом и бензоилхлоридом в слабо-щел. среде. При этом в кол-ве, эквивалентном определяемому в-ву, выделяется цианид-ион, который превращают в хлорциан, реагирующий с пиридин-пиразолоновым реактивом с образованием голубой окраски. По интенсивности окраски определяют содержание в-ва. Общий метод. Смешивают равные объемы 0,1%-ного р-ра I в боратном буферном р-ре (0,1 *г* I растворяют в 50 *мл* смеси 0,2 *М* р-ра H_3BO_3, 0,2 *М* р-ра KCl и прибавляют 50 *мл* 0,1 *М* р-ра NaOH) и определяемого в-ва, растворенного в подходящем р-рителе, смешивающемся с водой и оставляют на время, необходимое для завершения р-ции образования эквивалентного кол-ва цианида. Прибавляют 1 объем 0,2%-ного р-ра хлорамина Т и следом пиридин-пиразолоновый реактив. Образующаяся окраска красного цвета переходит в голубую, интенсивность которой измеряют через 30—40 мин. в абсорбциометре Спиккера с оранжевым светофильтром. Содержание в-ва определяют по калибровочной кривой. Продолжительность р-ции (в мин.): в водн. среде для тетраэтилпирофосфата 25, для этилдиэтилпирофосфата 12, изопропилфторфосфата 90; в среде диоксана — для уксусного ангидрида 1, для бензоилхлорида 2, для этилхлорформиата 2. Для приготовления пиридин-пиразолонового реактива нагревают 25 *г* фенилгидразина под давлением с 17,4 *г* 3-метил-1-фенил-5-пиразолона (т. пл. 127°) в 100 *мл* 95%-ного этанола в течение 4 час. Осадок фильтруют и промывают 95%-ным этанолом. Образующийся *бис*-(3-метил-1-фенил-5-пиразолон) плавится при > 320°. 0,1 *г* полученного в-ва растворяют в 100 *мл* аналитически чистого пиридина, фильтруют и прибавляют 500 *мл* насыщ. водн. р-ра 1-метил-3-фенил-5-пиразолона. Определение зарина (изопропилметилфторфосфата) в разб. водн. р-рах или в р-рах изопропанола: 1 *мл* исследуемого р-ра, содержащего ~ 60 γ зарина, помещают в мерную колбу емк. 25 *мл*, прибавляют 1 *мл* 0,1%-ного р-ра I в боратно-буферном р-ре, закрывают пробкой и перемешивают. Отставляют на 5 мин., если зарин был растворен в воде и на 15 мин. если зарин был растворен в изопропаноле. Прибавляют 1 *мл* р-ра хлорамина Т и через 1 мин. разбавляют пиридин-пиразолоновым реактивом. Образовавшуюся окраску измеряют в абсорбциометре Спиккера в ячейке с рабочей гранью 1 *см* с светофильтром Ильфорд № 607. Одновременно ставят контрольный (холостой) опыт. Содержание зарина определяют по калибровочной кривой. Д. Васкевич

69191. Проведение органического полумикроэлементарного анализа в макроаналитической аппаратуре. Адибек-Меликян А. И., Саркисян Р. С., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 2, 265—267 (рез. англ.)

Показана возможность колич. определения С и Н в полумикромасштабе по принципу скоростного микрометода М. О. Коршун с использованием микроаналитич. аппаратуры. По простоте выполнения и точности результатов метод превосходит макрометод. В. Сазанова

69192. О методе определения соединений, меченных C^{14} путем мокрого сожжения. Ручман, Шёнигер (Über eine Methode zur Analyse ^{14}C-markierter Verbindungen durch nasse Verbrennung. Rutschmann J., Schöniger W.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 2, 428—432 (нем.)

Описанный ранее метод определения соединений, меченных C^{14} (Anderson R. C. и др., Analyt. Chem., 1952, **24**, 1298), модифицирован и применен, в сочетании с мокрым сожжением по способу Ван-Слайка, для анализа твердых в-в, р-ров и биологич. материалов. К анализируемому в-ву (3—5 *мг*) добавляют 300 *мг* смеси KJO_3-$K_2Cr_2O_7$ (2 : 1), вводят смесь H_2SO_4-H_3PO_4 (Van Slyke D. D. и др., J. Biol. Chem., 1951, **191**, 299) и проводят сожжение в атмосфере O_2 при нагревании до кипения (3 мин.). Перед и после анализа в-в с высокой активностью (~ 15 000 *мкюри*) рекомендуется производить сожжение неактивных в-в; манометр калибруют по бензойной к-те. Погрешность определения 0,3%. Нитросоединения дают завышенные результаты. И. Каринская

69193. О применении вспомогательного устройства при микроопределении азота по методу Кьельдаля. (Краткое сообщение). Эдер (Über eine Hilfsein-

richtung für die Mikro-Kjeldahl-Stickstoff-Bestimmung (Kurze Mitt.). Eder Kurt), Mikrochim. acta, 1957, № 2, 227—229 (нем.)

Для перевода р-ра (после обработки H_2SO_4 и разбавления водой) из колбы для разложения в прибор для дистилляции рекомендуется пользоваться простым устройством, основной деталью которого является капиллярная трубка (диам. 3 *мм*). Между приемником и дистилляционной колбой помещают кран, закрываемый при переводе жидкости в дистилляционную колбу. Для крепления колбы для разложения рекомендуется пользоваться кольцами из латунной проволоки, прикрепленными к латунному стержню (приведены схемы). И. Каринская

69194. Обнаружение элементарной серы на основе реакции с тиофенолятом свинца. Кребс, Фасбендер, Йёргенс (Nachweis von elementarem Schwefel durch Reaktion mit Bleithiophenolat. Krebs H., Fassbender H., Jörgens Fr.), Z. analyt. Chem., 1957, **155**, № 4, 250—251 (нем.)

В присутствии свободных аминов элементарная S реагирует с $Pb(SC_6H_5)_2$ с образованием красного полисульфида тиофенолята свинца $PbS_x(SC_6H_5)_y$, разлагающегося при 18—20° с образованием PbS. 40 *мг* $Pb(SC_6H_5)_2$ растворяют в 5 *мл* пиридина и добавляют 5 *мл* р-ра S в C_6H_6. В присутствии 500 γ S через непродолжительное время образуется черный осадок PbS; при 50 γ S через 1 час наблюдается помутнение р-ра; при 1—5 γ S через сутки появляется муть или образуется небольшое кол-во осадка от черного до коричневого цвета (окраска осадка при контрольном опыте желтая). При 70° в присутствии 50γ S помутнение наблюдается через 5 мин., осадок образуется через ∼2 часа. Р-р меркаптобензтиазолата Pb в пиридине не реагирует с элементарной S даже при кипячении; при добавлении 3-кратного кол-ва триэтиламина осадок PbS медленно образуется при 18—20°. Ионы полисульфида реагируют с указанным реактивом весьма быстро, что дает возможность отличить их от элементарной S. И. Каринская

69195. Полярография систем с сульфгидрильными и дисульфидными группами. Миллен, Гершбейн (Polarography of sulfhydryl-disulfide systems. Millen Hugh M., Gershbein Leon L.), Trans. Illinois State Asad. Sci., 1956 (1957), **49**, 69—72 (англ.)

Полярографически можно определить общее содержание групп SH и S_2 в р-рах тиогликолята и дитиогликолята с помощью йодуксусной к-ты; но раздельно этим методом их определить невозможно, за исключением цистина и цистеина. Высота каталитич. волны, получаемой с α-меркаптопропионовой к-той, превышает волну β-производного. М. Пасманик

69196. Полярографическое определение сульфгидрильной группы. Проктор (The polarographic determination of sulfhydryl groups. Proctor Charles D.), Trans. Illinois State Acad. Sci., 1956 (1957), 49, 80—84 (англ.)

SH в аминокислотах, пептидах и протеинах определяют косвенным полярографич. методом, основанным на уменьшении высоты волны восстановления *n*-хлормеркурибензоата за счет. колич. образования меркаптида. Дисульфиды не мешают. Снижение высоты волны пропорционально содержанию SH. М. Пасманик

69197. Об определении йодного числа. Зеэр, Арендс (Ueber die Bestimmung der Jodzahl. Seher A., Arends W.), Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1957, 48, № 1, 1—4 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведено сравнение методов определения йодного числа по Вийсу, Штэли и Кауфману на примерах оливкого, касторового, рапсового, соевого и льняного масел. Определение йодного числа методом Вийса, видоизмененным Штэли, дает более высокие значения, чем получаемые по методу Кауфмана. Метод Кауфмана при времени выдержки 2 часа дает значения, которые хорошо согласуются с данными, полученными методом гидрирования. При выдержке > 2 час. получаются более высокие йодные числа. При методе Кауфмана это увеличение является минимальным. Н. Будяк

69198. Схема анализа продуктов, получаемых при синтезе из CO и H_2. Чжан Лэ-фын, Лу Пэй-чжан (自一氧化碳和氫合成液體燃料的產品分析系統。張樂澧，盧佩章），燃料學報， Жаньляо сюэбао, Acta focalia sinica, 1957, **2**, № 1, 39—51 (кит.; рез. русск.)

Приведены уточненные ф-лы для определения выхода воды и общего содержания групп CH_2, т. е. выхода углеводородов ($G_{CH_2\,расч}$) из газов синтеза. Величина $G_{CH_2\,расч}$ может служить более точным критерием активности и селективности катализатора. Для получения данных, необходимых для вычисления и исправления материального баланса, предложена схема систематич. анализа продуктов синтеза, включающая определение содержания органич. углерода в воде, функциональных групп в жидких продуктах, среднего мол. веса углеводородов C_3, бромного числа масла и экспериментально наблюдаемого выхода продуктов. Газы анализируются хим. и хроматографич. методами, которые позволяют точно определить выход метана, этана, этилена и вычислить G_{CH_2}. Расхождение между теоретич. и рассчитанным содержанием CH_2-групп обычно меньше 10 *г/нм*³ газа. Д. Васкевич

69199. К молекулярному спектральному групповому анализу насыщенных углеводородов. Лутер, Элерт (Zur molekülspektroskopischen Gruppenanalyse gesättigter Kohlenwasserstoffe. Luther H., Oelert H.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 8, 262—266 (нем.)

Для парафиновых углеводородов вычислены коэф. поглощения для абсорбционных полос, относящихся к колебанию качания группы CH_2 (720 $см^{-1}$), деформационному колебанию группы CH_3 (1380 $см^{-1}$) и антисимметричным деформационным колебаниям групп CH_2 и CH_3 (между 1410 и 1510 $см^{-1}$). Произведена проверка значений коэф. поглощения указанных групп для различных замещ. циклопентанов и циклогексанов. С помощью полученных данных проведены анализы смесей насыщ. углеводородов, при этом определено содержание длинно- и короткоцепочечных алкенов, метильной группы, нафтенов. Пригодность метода испытывалась на заранее составленных смесях и на чистой нефти. Полученные результаты сравнивают с результатами других структурных анализов для смесей углеводородов. Максим. ошибка ±19% относительных. Продолжительность анализа 4,5 часа. Работа проведена на 2-лучевом спектрофотометре. Перкина — Эльмера с призмой из NaCl, в кюветах постоянной толщины. В качестве р-рителей использовались в области 680—810 $см^{-1}$ сероуглерод для 1300—1410 $см^{-1}$ четыреххлористый углерод и для 1410—1510 $см^{-1}$ тетрахлорэтилен. И. Демиденкова

69200. Изучение метилбензантраценов методом спектрометрии в инфракрасной области. Жозьен, Фьюсон (An infrared spectroscopic study of the methyl benzanthracenes. Summary. Josien Marie-Louise, Fuson Nelson), Acta Unio internat. contra cancrum, 1955, **11**, № 6, 681 (англ., франц.)

Изучены спектры поглощения в ИК-области 12 изомерных метилбензантраценов; особое внимание уделено ИК-спектрам валентных и деформационных колебаний группы CH_3. Обсуждена взаимосвязь между по-

лученными результатами и мол. структурой изомерных метилбензантраценов. Т. Леви

69201. **Восстановление нитроциклогексана йодистоводородной кислотой как метод его количественного определения. Молдавский Б. Л., Иванова И. И.,** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 2, 274 (рез. англ.)

Метод определения нитроциклогексана основан на его легкой восстанавливаемости в щел. р-рах при помощи J^- до циклогександиоксима по ур-нию: $C_6H_{10}NOOH + 2HJ = C_6H_{10}NOH + J_2 + H_2O$. В. Сазанова

69202. **Анализ смесей карбоновых кислот ряда бензола с помощью метода распределительной хроматографии. Фишуик** (The analysis of mixtures of benzene-carboxylic acids by partition chromatography. Fishwick Brian), J. Chem. Soc., 1957, March, 1196—1199 (англ.)

В качестве сорбента для разделения карбоновых к-т ряда бензола применяют силикагель для хроматографич. целей, которым заполняют колонку (К) диам. 1,8 *см* и высотой не менее 40 *см*. В К вводят взвесь, полученную смешением 20 *г* сорбента, 10 *мл* 0,5 н. H_2SO_4 и 80 *мл* $CHCl_3$ (I). Затем в верхнюю часть К вводят р-р до 0,1 *г* анализируемой смеси к-т в 0,4 *мл* CH_3OH (II) + 0,6 *мл* I. Операцию повторяют, промывая К 10%-ным р-ром II в I и 1 *мл* I. Элюирование производят насыщ. водой смесями I с различными кол-вами *н*-бутанола (III); смеси последовательно вводят после промывания К 50 *мл* I. Для элюирования в К вводят смеси, содержащие 2,5; 10; 12,5; 17,5; 25; 30; 40; 50 и 70% III, в кол-ве соответственно 150; 100; 100; 100; 100; 100; 100; 100 и 200 *мл*. Для поддержания определенной скорости элюирования (2—3 *мл/мин*) при пропускании р-ров с конц-ией III > 40% накладывают некоторое внешнее давление. К каждой фракции элюата добавляют по 50 *мл* воды и титруют к-ты 0,02 н. NaOH по фенолфталеину. Большинство к-т извлекается с колич. выходом, за исключением гемимеллитовой к-ты, бензол-1,2,3-5-тетракарбоновой к-ты, бензолпентакарбоновой к-ты и меллитовой к-ты. Однако на потери этих к-т, не превышающие 11%, может быть введена поправка. Объем элюата до максимумов кривой элюирования сохраняет постоянное значение для всех исследованных к-т и может служить для их идентификации. Для ряда исследованных к-т описаны способы получения и приведены результаты определения т-р плавления. Н. Полянский

69203. **Идентификация и определение уксусной кислоты по методу Дюкло. Солей, Хирт** (Sur la caractérisation et le dosage de l' acide acétique, par la méthode de Duclaux. Soleil Jean, Hirt Geneviève), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 15, 2059—2061 (франц.)

Проверка метода Дюкло для качеств. и колич. определения CH_3COOH показала его непригодность. Полученные результаты невоспроизводимы, в 40% случаев создается впечатление присутствия смеси к-т, хотя присутствует только одна к-та; ошибка составляет 10—12%. Исследование возможности применения метода к прочим летучим к-там продолжается.

М. Пасманик

69204. **Количественное определение яблочной кислоты методом хроматографии на бумаге. Леонгр, Таннер, Ренчлер** (Eine quantitative papierchromatographische Bestimmung der Aepfelsäure. Lehongre Geneviève, Tanner H., Rentschler H.), Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1957, 48, № 1, 40—46 (нем.; рез. англ., франц.)

Смешивают 50 *мл* вина с 25 *мг* *l*-яблочной к-ты, растворенной в нескольких *мл* воды. С целью освобождения связанной с металлами яблочной к-ты р-р пропускают через катионит, который промывают водой, собирая р-р и промывные воды в мерную колбу емк. 150 *мл*, доводят водой до метки, отбирают 75 *мл* в фарфоровую чашку, выпаривают до объема 5 *мл*, р-р охлаждают, переносят в мерную колбу емк. 10 *мл*, доводят водой до метки и наносят микропипеткой ряд проб этого р-ра на бумагу в кол-вах 5, 15, 25, 40 μ*л*. Хроматограмма проявляется в течение 13—15 час., р-рителем служит верхний слой, выделяющийся при стоянии в течение нескольких час. из смеси 7,5 ч. *н*-бутанола, 2,5 ч. *трет*-амилового спирта, 3 ч. муравьиной к-ты и 3 ч. воды. Хроматограмму высушивают в вытяжном шкафу, опрыскивают спирт. р-ром акридина, пятна, соответствующие яблочной к-те, обводят карандашом в УФ-свете ($R_f \approx 0{,}4$), вырезают и взвешивают. Содержание яблочной к-ты определяют сравнением с графиком, построенным для р-ров яблочной к-ты известной конц-ии. Точность ±5%. Метод применим к винам, содержащим до 10 *г/л* сахара и позволяет одновременно определять и другие органич. и неорганич. к-ты. Н. Будяк

69205. **Количественное определение сиаловой кислоты. I. Фотометрический метод с применением смеси 5-метилрезорцина и соляной кислоты (реактив Биала). Свеннерхольм** (Quantitative estimation of sialic acids. I. A colorimetric method with orcinol-hydrochloric acid (Bial's) reagent. Svennerholm Lars), Arkiv kemi, 1957, 10, № 6, 577—596 (англ.)

Исследовано колич. определение сиаловой к-ты (оксиаминокетокислоты), присутствующей вместе с гексозами и гексозаминами во многих протеинах млекопитающихся, и ее производных: N-ацетилсиаловой к-ты, N,O-диацетилсиаловой к-ты и N-гликолилсиаловой к-ты. 2 *мл* исследуемого р-ра, содержащего 10—40 γ N-ацетилсиаловой к-ты или соответствующее кол-во других производных этой к-ты, помещают в трубки (18 × 200 *мм*) со стеклянными кранами. В 2 трубки прибавляют по 2 *мл* 5-метилрезорцинового реактива, в 3-ю такую же трубку помещают 2 *мл* холостого реактива. Трубки нагревают 15 мин. при 106° в масляной бане или в кипящей водяной бане и охлаждают в проточной воде до комнатной т-ры. В каждую трубку прибавляют по 5 *мл* изоамилового спирта и хорошо встряхивают. Трубки помещают в ледяную воду на 10 мин., затем центрифугируют 1 мин. при 500—1000 об/мин, снова помещают в ледяную воду и сохраняют в ней до самого определения. Слой изоамилового спирта переносят в кювету 50 *мм* и определяют поглощение света при 575 и 680 *м*μ. Все определение должно быть выполнено в течение 1 часа после нагревания. Одновременно ставят холостой опыт. Содержание N-ацетилсиаловой к-ты (1 *мг* в 5 *мл*) определяют по ф-ле $[(A_s)_{575} - (A_s)_{680}]/[(a_s)_{575} - (a_s)_{680}]$, где $(A_s)_{575}$ и $(A_s)_{680}$ — коэф. абсорбции при 575 и 680 *м*μ, $a_s = A_s/bc$, b — толщина слоя в кювете в *см*, c — конц-ия в *г/л*. Для приготовления реактива растворяют 0,2 *г* 5-метилрезорцина в 10 *мл* дистил. воды, прибавляют 80 *мл* конц. HCl, содержащей ≤ 0,001% Fe^{3+}, и 1,00 *мл* 0,1 *М* р-ра Fe^{3+} или 0,25 *мл* 0,1 *М* р-ра Cu^{2+}, объем доводят до 100 *мл*. Реактив употребляют не позже чем через 4 часа после приготовления; в условиях хранения при 0° реактив устойчив 1 неделю. Холостой реактив приготовляют так же, но без 5-метилрезорцина. Изучено влияние других углеводов на получающуюся окраску. Метод дает положительные результаты при анализе биологич. материалов. Ошибка при определении 40 γ N-ацетилсиаловой к-ты ±1%, при анализе экстрактов из биологич. материалов ~±2,5%. Д. Васкевич

69206. **Количественное определение метилового и этилового эфиров салициловой кислоты. Генгринович А. Н., Кадыров Я. К.,** Аптечн. дело, 1957, 6, № 2, 68—69

При ацидиметрич. методе определения метил- (I) и этилсалицилатов (II) к 1 *г* препарата прибавляют 25 *мл* 0,5 н. NaOH, нагревают 5 мин. на кипящей водяной бане, охлаждают и оттитровывают избыток NaOH 0,5 н. р-ром H_2SO_4 по фенолфталеину. При определении I и II йодхлорометрич. методом 0,4—0,5 *г* препарата омыляют описанным способом, оттитрованный р-р разбавляют до 100 *мл*, к аликвотной порции 10 *мл* прибавляют 100 *мл* воды, 20 *мл* 0,1 н. р-ра JCl, через 2 мин. прибавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра KJ и выделившийся J_2 оттитровывают 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. В описанных условиях при обработке I и II р-ром JCl образуется дийодсалициловая к-та. И. Каринская

69207. **Количественное определение метилового эфира салициловой кислоты в лекарственных смесях.** **Вайсман Г. А., Бендерская С. Н.**, Аптечн. дело, 1957, 6, 32—36

Разработан броматометрич. метод определения метилсалицилата (I) в лекарственных смесях, включающий омыление 0,5 н. р-ром NaOH, осаждение мыла р-ром $BaCl_2$ и бромирование образовавшегося салицилата Na. К навеске смеси, содержащей 0,3—0,4 *г* I, добавляют 20 *мл* 0,5 н. р-ра NaOH и нагревают 10—15 мин. на водяной бане. Жидкость фильтруют, фильтрат разбавляют до 100 *мл*. К 5—10 *мл* полученного р-ра добавляют 5 *мл* 5%-ного р-ра $BaCl_2$, нагревают на водяной бане 10—15 мин., охлаждают, фильтруют, осадок на фильтре промывают, к полученному фильтрату прибавляют 1 *г* KBr, 25 *мл* 0,1 н. р-ра $KBrO_3$, 5 *мл* разб. HCl и оставляют на 15 мин. в темноте. Затем прибавляют 0,1 *г* KJ и выделившийся J_2 оттитровывают 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. И. Каринская

69208. **Кондуктометрическое титрование сульфамидов водными реактивами в неводных растворах.** **Макарович К. Г.**, Хим. ж. Акад. РНР, 1956, 1, № 1, 79—93

Обзор. Библ. 28 назв. И. Каринская

69209. **Количественное определение стрептомицина и маннозидострептомицина в культуральной жидкости и в полупродуктах производства стрептомицина.** **Брунс Б. П., Карцева В. Д., Савицкая Е. М., Коробицкая А. А.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 2, 262—264 (рез. англ.)

Стрептомицин и маннозидострептомицин отделяют от примесей, содержащихся в культуральных жидкостях, при помощи силикагеля. Затем их элюируют к-той и в элюате определяют сумму стрептомицина и маннозидострептомицина и отдельно стрептомицин фотометрич. методом. В. Сазанова

69210. **Определение линалола в эфирных маслах.**— (The determination of linalol in essential oils.—), Analyst, 1957, 82, № 974, 325—329 (англ.)

Для определения линалола в эфирных маслах рекомендован следующий метод Гличича: в колбу емк. 125 *мл* вносят 15 *мл* свежеприготовленного реактива (смешивают охлажденные до 0° 2 объема уксусного ангидрида и 1 объем муравьиной к-ты, смесь доводят до 50° в течение 15 мин. и немедленно охлаждают до 0°) и при охлаждении до 0° добавляют 10 *мл* испытуемого масла. После выдержки в течение 72—96 час. при 20—22° смесь переносят в делительную воронку, добавляют 50 *мл* охлажденной до 0° воды, встряхивают и выдерживают 2 часа. Масло отделяют, промывают последовательно 50 *мл* холодной воды, 50 *мл* 5%-ного р-ра $NaHCO_3$ и 2 раза по 50 *мл* воды, сушат безводн. Na_2SO_4 и фильтруют. Эфир определяют методом, описанным в сообщении 13 подкомитета по эфирным маслам (Analyst, 1937, 62, 541). Процентное содержание линалола рассчитывают по ф-ле $\frac{154,2\ A}{(561-0,28A)}$, где A — эфирное число формилированного масла. Н. Будяк

69211. **Хроматография на бумаге циклитолов.** **Ангиаль, Мак-Хью, Гилхем** (The paper chromatography of cyclitols. Angyal S. J., McHugh D. J., Gilham P. T.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1432—1433 (англ.)

Определены величины R_f при хроматографии на бумаге для D-глюкозы, 8 инозитов, 5 кверцитов и 8 метиловых эфиров инозитов с применением 4 проявителей: ацетон-вода, фенол-вода, бутиловый спирт-CH_3COOH-вода, этиловый спирт-NH_3-вода. В случае ацетона сушка бумаги требует лишь нескольких минут, для фенола и бутилового спирта бумагу оставляют на ночь. В качестве реактива рекомендуется $AgNO_3NaOH$ (РЖХимБх, 1956, 12607) с фиксацией пятен тиосульфатом. Чувствительность падает с уменьшением числа гидроксильных групп в циклитоле и повышается при кратковременном нагревании бумаги. Р-ция с аммиачным р-ром $AgNO_3$ менее чувствительна и вызывает потемнение всей бумаги. Для некоторых соединений более чувствительна р-ция с реактивом борат-феноловый красный (РЖХим, 1954, 10361). Реактив перманганат-периодат дает неустойчивые пятна. Б. Анваер

69212. **Полумикрометод определения целлюлозы и пентозанов в древесине.** **Можейко Л. Н., Яунземс В. Р.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 2, 259—261 (рез. англ.)

Модифицированы методы колич. определения целлюлозы по Кюршнеру и пентозанов по Толленсу применительно к полумикроанализу. Метод весьма удобен для определения целлюлозы и пентозанов в одной навеске и в одной и той же реакционной колбочке. В. Сазанова

См. также: Определение: фенацетина 69987; кофеина 69988; рапонтицина 69989; бацитрацина и неомицина 69990; эфиров в коньяках 70444; инсектицидов 69357; аминокислот 23134Бх; АДФ и АТФ 23154Бх; клетчатки, крахмала, белков 23138Бх; сахаров 23143Бх, 23144Бх, 23146Бх; холестерина в крови 23151Бх; гистохимич. опред. белковых групп 23139Бх; витаминов 23155—23160Бх; стероидов 23160—23162Бх; тиобарбитуровых к-т 23179Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

69213. **Новый тип β-спектрометра с высоким разрешением.** **Вильд, Хубер** (Hochauflösendes Beta-Spektrometer neuer Bauart. Wild H., Huber O.), Helv. phys. acta, 1957, 30, № 1, 3—32 (нем.; рез. англ.)

69214. **Консольный компаратор-микрофотометр с высокоинтенсивным экраном и системой измерения нулевым методом.** **Бил, Брем, Джаррелл** (Console comparator microphotometer featuring high screen intensity and a null-ratio measurment system.

Beal Harold B., Brehm Richard K., Jarrell Richard F.), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 4, 306—311 (англ.)

Описана конструкция консольного компаратора-микрофотометра (К—М) для визуального наблюдения и измерения плотности почернения отдельных участков электронномикроскопич. снимков, радиограмм, авторадиограмм и рентгенограмм. К—М имеет уникальную электронную систему для измерения оптич. плотности по нулевому методу. Стабильность электронной системы составляет ±0,25% для отклонения на всю шкалу при колебании напряжения питания ±5 *в*. Чувствительность К—М достаточна для промера площадей эмульсии ~200 μ^2. А. Лошманов

69215. **Простое регистрирующее двухлучевое фотометрическое приспособление для обычных спектрофотометров. Гуаланди, Серлупи-Крешенци** (Semplice dispositivo fotometrico registratore, a doppio raggio, applicabile a spettrofotometri convenzionali. Gualandi G., Serlupi-Crescenzi G.), Rend. Ist. super. sanita, 1957, **20**, № 1, 105—112 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

69216. **Исследования источников света для спектрального анализа. IX. Электронно-контролируемый высоковольтный (постоянного тока), широкополосный искровой источник. Бардоц** (Investigations concerning light sources for spectrum analysis. IX. Electronically controlled high voltage d. c. spark source with wide frequency range. Bardócz A.), Appl. Spectroscopy, 1956, **10**, № 4, 183—190 (англ.)

Описание и расчет искрового генератора, работающего в области частот 10—1100 сек$^{-1}$. Часть VIII см. РЖХим, 1956, 47392. Л. Розенштейн

69217. **Исследования источников света для спектрального анализа. X. Новые виды высоковольтных искровых источников света с механическим управлением. Бардоц** (Untersuchungen über Lichtquellen für Spektralanalyse. X. Neuartige Hochspannungs-Funkenlichtquelle mit mechanischer Steuerung. Bardócz A.), Z. angew. Phys., 1955, **7**, № 11, 523—527 (нем.)

Обзор. Библ. 28 назв. А. Лошманов

69218. **Рентгеновский спектр от трубки с бериллиевым окном. II. Преобразование Лапласа. Ван, Раридон, Крофорд** (X-ray spectrum from a beryllium window tube. II. Laplace transformation. Wang P. G. S., Raridon R. J., Crawford R. C.), Brit. J. Radiol., 1957, **30**, № 351, 153—157 (англ.)

Часть I см. РЖХим, 1957, 48388.

69219. **Измерение цвета материалов, флуоресцирующих при дневном свете. Хисдаль** (On the colour measurement of daylight fluorescent materials. Hisdal B.), Optica acta, 1956, **3**, № 3, 139—144 (англ.; рез. нем., франц.)

69220. **Модифицированный прибор Гершберга для определения точки плавления. Дрексел** (Modified Hershberg melting point apparatus. Drechsel Helmut E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 5, 859—860 (англ.)

Для большей безопасности и улучшения воспроизводимости результатов определения точки плавления видоизменен прибор Гершберга (Hershberg, Industr. and Engng Chem., Analyt. Ed., 1936, **8**, 312), в широкое колено U-образной трубки которого, закрытое притертой пробкой, помещают 175 *мл* силиконового масла: к пробке присоединяют стеклянные гильзы для капилляров с исследуемым в-вом. В узком колене расположена мешалка и нихромовая спираль для нагрева. Предварительная калибровка термометров устраняет поправку на погружение и на выступающий столбик термометра. Приведена диаграмма зависимости между т-рой, временем нагрева и напряжением питающего тока. Б. Анваер

69221. **Объективный способ определения температуры плавления и области размягчения высокомолекулярных веществ. Рыбникарж Ф.**, Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 1, 309—311 (рез. нем.) См. РЖХим, 1957, 1347.

69222. **Простой метод моста для измерения теплопроводности газов и газовых смесей. Мадан** (Simple bridge method for the measurement of thermal conductivity of gases and gas mixtures. Madan Mahendra P.), J. Franklin Inst., 1957, **263**, № 3, 207—212 (англ.)

Описан метод измерения теплопроводности газов и их смесей с помощью цилиндрич. ячейки, по оси которой натянута тонкая проволока, включенная в одно из плеч термостатированного моста Уитстона. Приведена математич. теория для подсчета теплопроводности и поправок на стеночный эффект, температурный скачок и смещение проволоки от оси цилиндра. Л. Абрамович

69223. **Высокотемпературная микропечь для исследования расстекловывания стекла. Бридж** (A high temperature microfurnace for the study of the devitrification of glass. Bridge H.), J. Scient. Instrum., 1957, **34**, № 4, 136—139 (англ.)

Описана электрич. микропечь на т-ры до 1250°. Помещенный в спец. держатель образец диам. ~ 1,5 и толщиной ~ 0,5 *мм* может быть нагрет за < 1 *мин.* до т-ры 1200° и охлажден с 1200 до 100° за 30 сек. Измерение т-ры образца осуществляется Pt/PtRh-термопарой, изготовленной из проволоки диам. 0,012 *мм.* Для наблюдения за состоянием образца предусмотрена оптич. система. Автоматич. приставка позволяет производить фотографирование образца с интервалами 2—50 сек. Описанное устройство применялось для изучения роста кристаллов из расплава, быстрого вычерчивания диаграмм фазового равновесия, определения точек плавления и исследований кристаллизации в опаловых стеклах. Л. Абрамович

69224. **Абсолютный метод измерения теплоты затвердевания и истинной теплоемкости металлов в твердом и жидком состоянии. Лазарев А. И.** В сб.: Исследования в обл. тепловых измерений и приборов. Л., 1957, 19—29

В массивном блок-калориметре помещены исследуемый металл в оболочке и нагреватель в точно такой же оболочке. Измерения производят при охлаждении от максим. т-ры. При этом к нагревателю подводят такую мощность, чтобы разность т-р между металлич. блоком и обеими оболочками была примерно одинаковой. При соблюдении этого условия применима выведенная ф-ла для расчета истинной теплоемкости. Для измерения теплоты затвердевания в нагревателе поддерживается постоянная мощность. Измеренные теплоемкость и теплота затвердевания Zn и Al находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными. А. Лихтер

69225. **Бомбы для высокотемпературных исследований с покрытиями из драгоценных металлов. Бидуэлл, Уайкофф, Теймер, Росс** (Precious-metal-coated bombs for high-temperature studies. Bidwell R. M., Wykoff W. R., Thamer B. J., Ross C. D.), Nucleonics, 1956, **14**, № 10, 71—77 (англ.)

Для работы при т-рах > 200° с крепкими р-рами фосфорной к-ты и другими в-вами, разъедающими нержавеющую сталь, применяются главным образом Pt-покрытия. Описаны методы обтюрации и испытания бомб различных размеров. При исследовании рекомбинации водорода и кислорода, образующихся при радиолизе в р-ре ядерного горючего, применяются Au-покрытия. А. Лихтер

69226. **Измерение теплопроводности угольных материалов при комнатных температурах. Ногути, Миядзаки** (常温における炭素製品の熱傳導度測定。野口利雄, 宮崎芳樹), 炭素 Тансо, Carbons, 1956, 5, № 2, 4—7 (японск.)

Описана аппаратура для измерения теплопроводности углей в области λ = (0,0001 — 0,4) *кал/град сек см*. При испытании аппаратуры получены значения λ = (0,25 — 0,32) для искусств. графита и λ = (0,017— —0,029) для футеровочного угля. Ошибка измерений составляла ~ 3%.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 17, 12447. Hideaki Chihara

69227. **Усовершенствованный прибор для высокочастотного кондуктометрического титрования. Купка, Слейбо** (Improved instrument for high-frequency conductometric titration. Kupka Frank, Slabaugh W. H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 845—848 (англ.)

Электролитическая ячейка представляет собой трубку из боросиликатного стекла, куда перекачивается исследуемый р-р из сосуда, в котором производится титрование. Электроды, помещенные снаружи ячейки, соединяются с ВЧ-генератором. Переменный ток с постоянной частотой и амплитудой после прохождения через ячейку выпрямляется с помощью германиевого диода. При изменении сопротивления р-ра в ячейке при титровании линейно изменяется ток, протекающий через диод. С помощью описанного прибора можно определять эквивалентную точку при титровании колл. р-ров в широком интервале значений электропроводности. Ю. Плесков

69228. **Прибор для интегрирования тока при автоматическом кулонометрическом титровании. Смайт** (Integrated-current source for automatic coulometric titrations. Smythe L. E.), Analyst, 1957, 82, № 973, 228—233 (англ.)

Описан электронный прибор для интегрирования тока, позволяющий производить прямые отсчеты при кулонометрич. титровании. Имеется переключение на различную чувствительность для титрования вдали и вблизи от конечной точки. Установка для титрования состоит из прибора для интегрирования, автоматич. pH-метра и кулонометрич. ячейки для электрохим. образования титрующего в-ва. Работа прибора показана на примере титрования р-ра $Cr_2O_7^{2-}$ при помощи электрохимически образующихся ионов Fe^{2+}. Ю. Плесков

69229. **Электронный прибор для титрования и измерения pH.**— (Elektronisches Gerät für pH-Messungen und Titrationen.—), Pharmaz. Ind., 1957, 19, № 4, 148—149 (нем.)

Описан электронный pH-метр, позволяющий измерять pH с точностью до 0,01 ед. pH и напряжение от —1200 до +1200 *мв* с точностью до 1 *мв*. Входное сопротивление > 10^{11} *ом*. Имеется приспособление для введения поправок на изменение т-ры (0—100°) и на потенциал асимметрии стеклянного электрода. Ю. Плесков

69230. **Колба с манометром Варбурга для увеличения чувствительности при определении этилена. Пратт, Грейнер** (Warburg manometer flask for increased sensitivity in ethylene determinations. Pratt Harlan K., Greiner Curt W.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 862 (англ.)

При манометрич. определении C_2H_4 по описанному ранее методу (Young R. E. и др., Analyt. Chem., 1952, 24, 551) объем сосуда значительно влияет на точность анализа. Для уменьшения газового пространства над жидкостью применена конич. колба, разделенная вертикальной стеклянной пластинкой на 2 равные части; в каждую часть помещают по 3 *мл* реактива. При отсчете по манометру Варбурга с точностью до 0,5 *мм* и при общем объеме р-ра перхлората Hg 20 *мл* с помощью прибора определяют 44 *μл* C_2H_4 вместо 120 *μл* в стандартных сосудах. Б. Анваер

69231. **Полевой анализатор для перекиси водорода. Чинкель, Кантрелл** (Hydrogen peroxide field analyzer. Tschinkel J. G., Cantrell T. D.), Jet Propuls, 1957, 27, № 3, 290—292 (англ.)

Разработан прибор для полевого анализа H_2O_2 в области конц-ий 70—90 вес.%, который работает на принципе измерения т-ры газа, выделяющегося при каталитич. разложении H_2O_2. Т-ра газа T связана с конц-ией H_2O_2 w_0 и начальной т-рой H_2O_2 $t_н$ следующим уравнением: $T = 2540w_0 - 1545 + 2{,}00(t_н - 20)$. Исследована ошибка, вносимая несовершенством изоляции камеры разложения. Стандартная ошибка измерения не превышает 0,025 вес.% H_2O_2 по отношению к данным титрования. А. Лошманов

69232. **Прибор для определения бензола и растворителей в газах. Барбу, Рейнхорн** (Un aparat pentru determinarea benzenului şi a solvenţilor în gaze. Barbu I., Reinhorn Gabriela), Rev. chim., 1957, 8, № 3, 204—205 (рум.)

69233. **Склянка для фильтрования без доступа воздуха с приспособлением для отбора проб фильтрата. Косма** (Flacon de filtrat la vid cu dispozitiv pentru cules probe din filtrat (Flacon «Cosma»). Cosma S.), Studii si cercetari ştiint. Acad. RPR Fil. Cluj. Ser. I, 1955, 6, № 3-4, 137—139 (рум.; рез. русск., франц.)

69234. **Установка для одновременного анализа большого числа образцов методом восходящей хроматографии на бумаге. Шимек** (Zařízení pro současnou analysu několika vzorků vzestupnou chromatografií na papíru. Šimek Jaroslav), Chem. průmysl., 1957, 7, № 4, 191 (чешск.; рез. русск., англ.)

Разработана компактная установка для одновременного анализа нескольких образцов, гарантирующая обычную воспроизводимость результатов. Устранена возможность обрыва больших листов бумаги вследствие пропитки их р-рителем. А. Лошманов

69235. **Высоковакуумное уплотнение, допускающее прогрев. Робинсон** (Bakeable high vacuum seals. Robinson N. W.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 3, 121 (англ.)

Описано разборное высоковакуумное уплотнение для цельнометаллич. систем, выдерживающее прогрев до 450°. Герметичность достигается с помощью двух кольцевых Cu-прокладок, зажатых между плоскими фланцами и стальным вкладышем, с обеих сторон которого выточен кольцевой выступ треугольного сечения. Л. Абрамович

69236. **Твердый ртутный затвор для больших перепадов давления. Флоренский К. П.**, Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 1, 114

Устройство состоит из обычного Hg-затвора, нижняя часть которого погружена в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью (жидкий азот или смесь сухого льда с ацетоном). Л. Абрамович

69237. **Сварка платиновой проволоки для анализаторов. Шрейн** (Svařování platinových drátků pro analysátory. Šrein Karel), Chem. průmysl, 1956, 6, № 12, 519 (чешск.)

Описана горелка и приспособление для сваривания Pt-проволоки при изготовлении анализаторов, основанных на измерении теплопроводности или теплоты сгорания. В. Свиридов

69238. **Простой нагреватель для микрохимических работ. Браувер** (Een verwarmingstoestel voor microchemisch werk. Brouwer Th.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 17, 197—198 (гол.)

69239. **Способ устранения плохой смачиваемости измерительных бюреток газоанализаторов. Ларионов М. Н.**, Сообщ. Сахалинск. комплексн. н.-и. ин-та АН СССР, 1956, вып. 4, 106—107

При анализе газов, содержащих значительные кол-ва углеводородов, смачиваемость стенок бюреток газоанализаторов типа ВТИ и Орса ухудшается уже через несколько анализов после того, как бюретка тщательно промыта хромовой смесью. Предлагается добавлять к запирающей жидкости небольшое кол-во поверхностно-активного в-ва; напр. добавка 0,5 *мл* «керосинового контакта» (ГОСТ 463—43) на 1 *л* жидкости полностью ликвидирует несмачиваемость.

Б. Анваер

69240. **Прецизионный прибор для нанесения жидкостей на исследуемые поверхности. Бакхолз** (A precision apparatus for applying liquids to test surfaces. Buckholz E. E.), Canad. J. Technol., 1957, 34, № 7, 399—404 (англ.)

Описан прибор для автоматич. получения капель жидкости размеров 0,3—1,6 *мм*. Основным элементом прибора является шприц с гиподермич. иглой. Величина капель регулируется давлением воздуха на поршне шприца. Приведены фотография, схематич. чертежи аппаратуры и данные, характеризующие размер капель в зависимости от давления воздуха.

А. Бабад-Захряпин

69241 П. **Аппарат для очистки жидкости посредством осмоса. Степанек** (Driftsförfarande för apparater för rening av vätskor genom electroosmos. Stepanek J.). Швед. пат. 145382, 25.05.54

Аппарат для очистки жидкости с помощью осмоса состоит из камеры, разделенной мембраной на анодное и катодное пространства, и имеет приспособление для удаления исходной (сырой) жидкостью образовавшихся ионов или соединений. Кол-во исходной жидкости, необходимой для этой промывки, определяется из ур-ния $L = AK/I\sqrt[3]{R}$, где A — кол-во очищ. жидкости; I — объем пространства, в котором происходит очистка; R — уд. сопротивление жидкости; K — коэф. пропорциональности.

М. Голомбик

69242 П. **Электронный полярограф. Веннер, Зиккерт, Леман** (Vollelektronischer Polarograph. Venner Harry, Sickert Arno, Lehmann Rolf). Пат. ГДР 11976, 13.08.56

Полярограф позволяет изучать катодные и анодные процессы. Наложение возрастающего потенциала на ячейку производится с любой скоростью и частотой при помощи генератора Миллера. Полярограф снабжен приспособлением для автоматич. измерения периода каплепадения.

Ю. Плесков

69243 П. **Аппарат для дистилляции воды. Миямото** (蒸餾水裂造裝置 ○ 宮本司郎), Японск. пат. 2360, 11.04.55

Предложен цельнометаллич. аппарат для дистилляции воды, в котором поступающая вода очищается от летучих примесей; предусмотрено легкое удаление накипи; получаемая дистил. вода дополнительно очищается ионообменной смолой. Аппарат обогревается паром.

Ю. Петровский

См. также: Спектрометр со штарк-модуляцией 62202. Метод фотометрирования рентгенограмм Зеемана, Болина и Гинье 68236. Оптич. метод изучения дифракции от несовершенного кристалла 68237. Установка для исследования диффузного рассеяния рентген. лучей вблизи узлов обратной решетки 68239. Установка для исследования теплопроводности жидкостей 68307. Кварцевые пружинные весы 68519. Ионообменная колонка 68556. Прибор для оптич. определения конечной точки титрования 69102. Алюминиевый индикаторный электрод в кислотно-основных потенциометрич. титрованиях 69109. Полуавтоматич. прибор для анализа газов 69117. Пламенный фотометр фирмы EEL 69124. Метод амперометрич. титрования 69180. Вспомогательное устройство при опред. азота по методу Кьельдаля 69193. Аппаратура для измерения краевых углов 70271. Прибор для изучения диаграмм состояния мыла 70336. Центрифуги 70655. Электродиализатор 23189Бх

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

69244. **Тенденции развития химической промышленности Франции, Великобритании, Бельгии и ФРГ. Лайдлер** (Aktualny stan i tendencje rozwojowe ciężkich przemysłów chemicznych we Francji, W. Brytanii, Belgii i Niemczech Zachodnich. Laidler K.), Przem. chem., 1956, 12, № 11, 599—605 (польск.)

69245. **Химическая промышленность Народной Республики Хорватии в 1956 г. Делфин** (Osvrt na kemijsku industriju NRH u 1956. godini. Delfin Stava), Kemija u iudustriji, 1957, 6, № 1, 19—20 (сербо-хорв.)

69246. **Современная химическая промышленность. Фаузер** (Aspetti fondamentali dell'industria chimica moderna. Fauser Giacomo), Chimica e industria, 1957, 39, № 3, 165—178 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Обзор важнейших проблем на примере химич. пром-сти Италии.

Л. Херсонская

69247. **Неорганическая и органическая химическая промышленность Японии. Охаси** (無機化學工業と有機化學工業 ○ 大橋九萬雄), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 12, 557—562 (японск.)

69248. **Современное состояние и некоторые проблемы промышленности неорганических химикатов в Японии. Саэки** (無機藥品業界の現狀と問題点 ○ 佐伯宗光), 日化協月報, Никкакё гэппо, 1956, 9, № 9, 22—26, 28 (японск.)

Приводится перечень химикатов, выпускавшихся хим. пром-стью в 1954—1956 гг., и проблемы, стоящие перед пром-стью.

М. Гусев

69249. **Химическая промышленность [Японии] в дальнейшие перспективы ее развития. Ясима** (化學工業の生產と次代への期待. 矢島不二男), 化學工業 Кагаку когё, Chem. Ind., (Japan), 1957, 8, № 1, 11—15 (японск.)

69250. **Экспортируемая продукция химической промышленности [Японии]. Хориаи** (輸出產業としての化學工業 ○ 堀合道三), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 1, 26—28 (японск.)

69251. **Потребность в продукции химической промышленности. Араи** (化學工業製品の需要測定について ○ 新井俊郎), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind (Japan), 1957, 8, № 1, 3—10 (японск.)

69252. **Капиталовложения, предназначенные для оборудования химической промышленности. Насу** (化學工業と設備投資 ○ 那須忠已), 化學工業,

Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 1, 16—18 (японск.)

69253. **Радиоизотопы в химической технологии. Михалку** (Radioizotopii în tehnologia chimică. Mihalcu M.), Rev. chim., 1957, 8, № 2, 100—107 (рум.; рез. русск., нем.)
Обзор. Применение изотопов в хим. пром-сти и технологии каучуков и пластмасс. Библ. 49 назв. В. Матвеев

69254. **Радиация и ее использование в химической промышленности. Робертс, Меррей** (Radiation and its uses in the chemical industry. Roberts R., Murray G. S.), Chem. Ind. and Engng, 1956, 8, № 2, 41—46 (англ.)
См. РЖХим, 1957, 16069.

69255. **Применение радиоактивных индикаторов в технологии. I. Краткий обзор промышленного применения изотопов. Арлман** (Toepassing van tracers in de techniek. I. Beknopt overzicht van de industriele toepassingen van radioisotopen. Arlman J. J.), Ingenieur (Nederl.), 1957, 69, № 9, 0.21—0.23 (гол.; рез. англ.)
Обзор. Приведено несколько вариантов применения изотопов для контроля производственных процессов в хим. пром-сти. Л. Херсонская

69256. **Калькуляция в химическом производстве. Рыбка, Добровольный** (Kalkulace v chemické výrobě. Rybka Zdeněk, Dobrovolný Pravdomil), Účetní evidence, 1957, 5, № 2, 47—49 (чешск.)
Кратко рассмотрены проблемы калькуляции произ-ва серной и азотной к-т. В. Елинек

69257 К. **Общая химическая технология. Том I. Вольфкович С. И., Егоров А. П., Эпштейн Д. А.** Перев. с русс. (Обща химична технология в два тома. Т. I. Волфкович С. И., Егоров А. П., Епштейн Д. А. Прев. от рус. София, Наука и изкуство, 1956, XI, 713 стр., ил., 2435 лв.) (болг.)

69258 К. **Общая химическая технология. т. 1. Технология неорганических производств. Лебензон, Вейсберг** (Tehnologie chimică generală. Vol. 1. Tehnologie chimică anorganică. Lebensohn M., Weissberg A. Bucureşti, Ed. tehn., 1956, 439 p., il., 10,50 lei), (рум.)

69259 К. **Процессы химической технологии. Том I** (Process chemistry. Vol. I. McGraw-Hill, Pergamon, 1956, 12 doll.)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

69260. **Обработка ядерного горючего. Нrequires** (核燃料の処理. 西朋太), 材料試驗, Цзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, 5, № 39, 697—705 (японск.)
Обзор. Библ. 41 назв. Н. Ширяева

69261. **Методы производства тяжелой воды.—** (Heavy-water production methods. Metody wytwarzania ciężkiej wody.—), Nuclear Power, 1956, 1, № 1, 9—16 (англ.; рез. франц., нем., исп., русск.); Nukleonika, 1957, 2, № 1, 111—129 (польск.)
Обзор способов промышленного получения тяжелой воды, основанных на процессах дистилляции, электролиза и хим. обмена. Приведены схемы некоторых производственных установок. В. Левин

69262. **Производство тяжелой воды. Фельнер-Фельдегг** (Die Herstellung von schwerem Wasser. Fellner-Feldegg Hugo), Gas- und Wasserfach, 1956, 97, № 24, 1017—1019 (нем.)
Описание свойств, применения и способов получения тяжелой воды. В. Левин

69263 П. **Способ получения чистого тетрафторида урана. Декроли, Импе** (Verfahren zur Herstellung von reinem Urantetrafluorid. Decroly Claude, Impe Jean van) [Union minière du Haut-Katanga, Soc. congoaise à responsabilité limitée]. Пат. ФРГ, 949735, 27.09.56
UO_2 смешивают с NH_4HF_2, постепенно нагревают до 150° и выдерживают при этой т-ре 1 час. Образующийся в результате р-ции: $2UO_2 + 5NH_4HF_2 = 2NH_4UF_5 + 3NH_3 + 4H_2O$ двойной фторид U обрабатывают водой, подкисленной HNO_3, промывают дистил. водой и спиртом, и сушат в вакууме при 110°. NH_4HF_2 вводят в шихту в 20—25%-ном избытке. Может применяться также NH_4F, а вместо UO_2 другие окисные соединения U. Для получения UF_4 двойной фторид (очень устойчивый при нормальной т-ре) нагревают до т-ры $\leqslant$ 400°. При этом NH_4UF_5 расщепляется по р-ции $NH_4UF_5 \rightarrow UF_4 + NH_4F$. Процесс проводят в вакууме, в печи, снабженной конденсатором для NH_4F. Диссоциация NH_4UF_5 также легко осуществляется в токе инертного газа (CO_2, N_2). Л. Херсонская

См. также: Коррозия в ядерной аппаратуре 70596—70598

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

69264. **Перспективы производства серы. Льюкенс** (Sulphur producers prospects, problems. Lukens L. A.), Mag. Wall Str. and Business Analyst, 1956, 99, № 2, 80—81, 108, 110 (англ.)
Приведены данные о состоянии и перспективах развития добычи серы в США и Мексике. Г. Рабинович

69265. **Опытная обогатительная установка на рудниках Болиден [Швеция]. Хедлунд** (Bolidens försöksanläggning för anrikning. Hedlund John), Tekn. tidskr., 1956, 86, № 46, 1081—1084 (швед.)
Описана установка по обогащению пиритных руд. К. Герцфельд

69266. **Окисление нитрозы кислородом под давлением выше атмосферного. I. Предварительные опыты. Бретшнайдер, Кавецкий, Ридль, Яноцинский** (Utlenianie nitrozy tlenem pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego. 1. Doświadczenia wstępne. Bretsznajder S., Kawecki W., Riedl W., Janociński R.), Przem. chem., 1956, 12, № 12, 674—678 (польск.; рез. русск., англ.)
Опыты по окислению нитрозилсерной к-ты (I) кислородом в водн. р-ре H_2SO_4, проведенные в автоклаве под давл. 52—130 *ат* и при 70—120°, показали что $MnSO_4$ или его смесь с $AgNO_3$ каталитич. действия на р-цию не оказывает; с повышением т-ры увеличивается степень окисления I. Повышение давления не играет большой роли. Существенное значение имеет содержание воды: смеси, содержащие < 20% воды, с кислородом не реагируют. Окисление I в HNO_3 протекает медленно с хорошим выходом, если проводить р-цию в течение нескольких часов. Г. Рабинович

69267 Д. **Исследование процесса взаимодействия серного и углистого колчеданов с огарком. Овагина М. И.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Научн. ин-т по

14*

удобр. и инсектофунгисидам им. Я. В. Самойлова, М., 1957

69268 П. **Способ получения элементарной серы из пиритного концентрата. Ренкен** (Sätt att utvinna elementärt svavel ur pyritslig. Renken H. C.) [Noranda Mines Ltd]. Шведск. пат. 153610, 6.03.56

Гранулированный пиритный концентрат (ПК) с величиной зерна 3—6 *мм* обжигают в слое толщиной 2,5 *см*; степень окисления и скорость обжига регулируют разбавлением воздуха, просасываемого через слой ПК, газами обжига. Из газов обжига выделяют охлаждением и электростатич. осаждением отогнанную S. Обжиг производят в печи при т-ре, лежащей ниже т-ры спекания ПК. К. Герцфельд

69269 П. **Получение серы из газовых смесей, содержащих сероводород. Карлсон** (Production of sulfur from gaseous mixtures containing hydrogen sulfide. Carlson Eugene C.) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2742347, 17.04.56

Газовую смесь, содержащую углеводороды и $\geqslant 50\%$ (оптимально 60—80%) H_2S, перемешивают с воздухом, кол-во которого составляет $\sim 75\%$ потребного для окисления H_2S в S, и подают (сверху) в 1-ю ступень аппарата, представляющую собой теплообменник. Внутренняя поверхность трубок (изготовленных из нержавеющей или мягкой стали или из Al, покрытого Fe) теплообменника служит катализатором для р-ции окисления H_2S при 315—400°. Эту т-ру поддерживают, охлаждая трубки снаружи. К продуктам р-ции добавляют остальное кол-во воздуха, причем т-ра снижается до $\sim 290°$, и пропускают их через 2-ю ступень со слоем катализатора: боксита, смешанного с инертным материалом, напр. отработанным катализатором, кварцем, шариками из Al или его сплавов и т. д.; кол-во инертного материала уменьшается по ходу газа. Т-ру во 2-й ступени поддерживают при 205—650° (желательно $< 538°$). Затем газы охлаждают для конденсации S и после ее отделения подогревают их и пропускают через 3-ю ступень с бокситовым катализатором для р-ции оставшегося H_2S с образовавшейся SO_2, причем образуется дополнительное кол-во S. Во всех вышеуказанных процессах углеводороды не окисляются, поэтому оставшиеся газы можно использовать как топливо. Приведена схема аппарата. Г. Рабинович

69270 П. **Способ сушки сернистого газа. Бустрём, Дальмульдер** (Sätt vid torkning av fuktig svaveldioxid. Boström N. O., Dalmulder J. G.) [Handelsbolaget under firma A. Johnson & Co.]. Швед. пат. 153701, 13.03.56

SO_2 подают вместе с высококипящими углеводородами (веретенное или трансформаторное масло) под давлением в колонну. SO_2 растворяется в углеводороде, а вода собирается внизу колонны, откуда она непрерывно отводится. Выделение SO_2 из углеводородов производится нагреванием. К. Герцфельд

69271 П. **Стабильные водные растворы мононадсерной кислоты и способ их стабилизации. Гринспан, Мак-Келлар** (Sätt att stabilisera vattenlösningar av peroximonosvavelsyra, och lösning framställd enligt sättet. Greenspan F. P., MacKellar D. G.) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Швед. пат. 153937, 3.04.56

Способ стабилизации водн. р-ров H_2SO_5 (I) отличается тем, что к р-ру, содержащему 10—43% I, добавляют дипиколиновую к-ту (II) в кол-ве 250—750 ч. на 1 млн. ч. р-ра, но не менее 5 ч. Прибавление II можно производить к р-ру готовой I или к реакционной смеси для получения I; вместо II можно применять ее соли со щел. металлами или двойные соли, напр. с KNO_3. Потери I при хранении ее стабилизированных р-ров при 30° составили в месяц 10%, без II — 24%. К. Герцфельд

См. также: Экономич. вопросы 69256

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

69272. **Азотная промышленность в капиталистических странах. Иванов А. Ф., Шофман Ф. М.,** Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 6, 699—705

Обзорная статья. Библ. 49 назв. Н. Ширяева

69273. **Термодинамические свойства аммиака. Мамедов А. М.,** Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1956, вып. 14, 145—154 (рез. азерб.)

Приведены на графиках и таблицах вычисленные истинные и средние теплоемкости *c* паров NH_3, теплоты перегрева насыщ. пара в перегретый при данном давлении, энтропии перегрева, показатели адиабаты *к* в зависимости от давления (до 20 *ат*) и т-ры (до 150°) и коэф. сжимаемости (давление до 14 *ат*, т-ра до 150°). Г. Рабинович

69274. **Современное состояние производства мочевины. Гольдберг Н. А., Людковская М. А., Фридман С. Д., Заграничный В. И.,** Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 6, 669—680

Обзор. Библ. 84 назв. Н. Ширяева

69275 П. **Контактный аппарат для сжигания аммиака с использованием тепла реакции. Лурц, Синигой** (Ammoniakverbrennungsofen mit Abhitzeverwertung. Lurz Klemens, Sinigoj Josef) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 950547, 11.10.56

В аппарате (с выходом газов сверху) под контактной сеткой устанавливают перпендикулярно потоку газов один под другим змеевики, представляющие собой плоские спирали с расстоянием между витками менее половины диаметра трубок, занимающие все сечение аппарата. Витки соседних спиралей смещены относительно друг друга; спирали устанавливают на таком расстоянии, что свободное сечение между смещенными трубками, находящимися одна под другой, равно половине свободного сечения между витками, лежащими в одной плоскости. Такое расположение змеевиков увеличивает скорость газов и коэф. теплопередачи. Аппарат может иметь одинаковое круглое сечение по всей высоте или же немного сужаться к выходу газов. Спирали могут быть объединены в пакеты (пароперегреватель, испаритель, экономайзер) посредством находящихся снаружи аппарата коллекторов; спирали и коллекторы присоединены к корпусу аппарата с помощью болтов. Часть аппарата, заключающая экономайзер, соединена с остальным аппаратом разъемно. Часть аппарата (под контактной сеткой) может работать без футеровки. Приведено 5 схем. Г. Рабинович

69276 П. **Способ выделения синильной кислоты и аммиака из газовых смесей. Азендорф** (Verfahren zur Trennung von Blausäure und Ammoniak aus Gasgemischen. Asendorf Erich) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler.]. Пат. ФРГ 953791, 6.12.56

NH_3, HCN, а также H_2S и CO_2 поглощают из газовой смеси водой; из промывной воды отгоняют с помощью пара поглощенные газы и подвергают их экстрактивной дистилляции с водой при 60—95°: газы подают в середину экстракционной колонны, орошаемой водой, а в куб колонны подают острый пар. HCN (98% всего

кол-ва с небольшим кол-вом NH_3), а также H_2S и CO_2 выходят из верха колонны; из этой смеси можно выделить большую часть HCN конденсацией при охлаждении. Из куба выходит слабая NH_3-вода, содержащая 99,5% всего кол-ва NH_3, которую перерабатывают известными способами. Г. Рабинович

69277 П. **Способ получения сульфата гуанидина.** Маккей (Förfarande för framställning av guanidinsulfat. Mackay J. S.) [American Cyanamid Co.]. Швед. пат. 153855, 27.03.56

Способ получения сульфата гуанидина (I), отличный тем, что компоненты — мочевину, SO_2 и NH_3 — вводят в р-цию в мол. отношении 1 : 1,5÷5 : 1,5 ÷5, при т-ре 170—250 (210—240) и давл. 3,5—350 *кг/см*². Процесс проводят в реакторе с внутренней поверхностью из Ti. Пример 108 *г* SO_2, 38 *г* NH_3 и 42 *г* мочевины нагревают 2 часа до 220° в автоклаве с мешалкой, продукт р-ции извлекают водой и выделяют I фракционированной кристаллизацией; выход I соответствует 30,2 *г* свободного основания гуанидина или превращению 73% мочевины. В качестве компонентов р-ции можно применить и такие, которые образуют мочевину, NH_3 и SO_2, напр., карбамат NH_4, циануровую к-ту, $NH_4SO_2NH_2$. Продукт р-ции состоит из моно- и дигуанидинсульфатов; подкислением H_2SO_4 до pH 2 получают преимущественно моно-, до pH 7 — дигуанидинсульфат. К. Герцфельд

См. также: З-ды синтеза NH_3 произ-ва HNO_3 и $(NH_4)_2SO_4$ 69636. Получение HCN 69818. Образование HNO_3 в газовой фазе 68559. Экономич. вопросы 69256

ЭЛЕМЕНТЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

69278. **Пути интенсификации станции выпарки растворов едкого натра.** Ю-Ха-Гён, Тр. Харьковск. инж.-экон. ин-та, 1956, 7, 139—142

Станция выпаривания р-ров NaOH имеет 2 трехкорпусные установки (причем вместо 3 аппаратов каждой установки работало всего 2). При переводе установки на работу по схеме «Триплекс» экономится 50% пара и повышается давление греющего пара, поступающего в 1-й корпус, до 6 *ат*. Конц-ию поступающего в первый корпус р-ра повышают с 98,7 *кг/м*³ до 113 *кг/м*³, для чего устраняют повышенный расход известкового молока на каустификацию. Экономия пара при работе двухкорпусной выпарки составит 30%. Н. Ширяева

69279. **Титан, его получение, обработка и применение.** Депкен (Om titan, dess framställning, bearbetning och användning. Depken Hj.), Svetsen, 1956, 15, № 6, 117—124 (швед.)

Обзор. Библ. 12 назв. К. Герцфельд

69280. **Производство титана.** Тейлор (Titanium manufacture. Taylor James), Metal Ind., 1956, 89, № 21, 429—431 (англ.)

Ввиду высокой стоимости в Англии Mg (по сравнению с Na) разработан промышленный Na-термич. способ получения Ti. Реакторы з-да рассчитаны на 1—2 *т* Ti. Производительность з-да 1500 *т* в год. Восстановление проводят в стальных реакторах. Процесс идет в основном в паровой фазе, над расплавом NaCl при т-ре > 1200°. Реактор перед вскрытием охлаждают, и реакционную массу для отделения NaCl подвергают выщелачиванию. Кратко рассмотрены методы плавки и особенности обработки металла. Л. Херсонская

69281. **Окись титана и ее применение.** Ричмонд (Titanium oxide and its uses. Richmond James T.), Export Rev. Brit. Drug and Chem. Inds, 1957, 17, № 202, 27, 29—31 (англ.)

Обзор. Л. Херсонская

69282. **Молибден.** Уорринер (Le molybdene. Warriner M.), J. ind., 1956, 7, № 140, 25—27 (франц.)

Обзор. Месторождения Mo, добыча руды и ее обработка. Применение соединений Mo в химии и в хим. пром-сти. Ю. Михайленко

69283 К. **Симпозиум 1955 г. 26 докладов на годичном собрании Бюро технических советников Международного института по поташу (4 сессии), Рим 1955 г.** (Symposium 1955. 26 papers read at the annual meeting of the Board of technical advisers of the International Potash Institute (4 sessions), Rome 1955. Bern, 1956. XXVIII, 613 pp., ill., 26 Sfr.) (англ.)

69284 К. **Двойные сульфаты натрия и кальция и пути переработки их природных отложений.** Фридман Я. Д., Зиновьев А. А., Лопина М. Д., Фрунзе, АН КиргССР, 1956, 135 стр., илл., 5 р. 95 к.

69285 С. **Технические условия на ортофосфорную кислоту техническую** (Specification for orthophosphoric acid, technical.), Инд. стандарт, IS: 798—1955 (англ.)

69286 П. **Способ и аппарат для рекуперации химических веществ из топочных газов.** Хокмут (Sätt och apparat för återvinning av kemikalier ur förbränningsgaser. Hochmuth F. W.) [Combustion Engineering-Superheater, Inc.]. Шведск. пат. 154314, 2.05.56

Способ рекуперации хим. в-в из топочных газов (ТГ) установок, сжигающих отходы, напр. сульфитный щелок, путем улавливания золы из ТГ и выщелачивания из золы Na_2CO_3 и Na_2SO_4, отличается тем, что поддерживают постоянный уровень жидкости в баке, где выщелачивается зола. Переливом регулируют подачу щелока на вальцевую сушилку, сгущающую щелок за счет тепла ТГ. К. Герцфельд

69287 П. **Способ получения основного карбоната магния.** Хёбольд, Хеккер (Verfahren zur Herstellung von basischem Magnesiumcarbonat. Höbold Kurt, Häcker Walter) [Saline Lüneburg und Chemische Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 949563, 20.09.56

Усовершенствован способ получения основного карбоната Mg, основанный на введении CO_2 в суспензию MgO. Полученный р-р $MgHCO_3$ мгновенно нагревают до 100°, причем происходит удаление избыточного CO_2 и выделение продукта состава $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot H_2O$, частицы которого в среднем имеют размер 2 μ. Процесс может быть непрерывным, если проводить нагревание р-ра $MgHCO_3$ водяным паром. Рассчитанные кол-ва пара и р-ра одновременно инжектируются в реакционную камеру, где происходит мгновенный нагрев мельчайших капелек р-ра. Л. Херсонская

69288 П. **Способ и аппаратура для получения соединений металлов в тонкодисперсной форме.** Схитил, Вюрт (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Metallverbindungen in feinverteiltem Zustand. Schytil Franz, Würth Wilhelm) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ГДР 12093, 6.09.56

Тонкодисперсные соединения металлов, в частности окислы Al, Si или Ti, получают сожжением соответствующих металлов. Металлич. порошок поступает с потоком воздуха или O_2 (0,2—1 *кг* порошка на *м*³ воздуха) в камеру сожжения (КС), при входе в которую имеется камера зажигания (КЗ) с одним или несколькими постоянными высокотемпературными точечными источниками. Зажигание может осуществляться с помощью язычков газового пламени, маленьких искровых или дуговых разрядов, расположенных кольцеобразно в КЗ. КЗ представляет собой узкий канал, не

охлаждается и выполняется из нетеплопроводного материала. После зажигания высокотемпературные источники могут быть отключены. Скорость газового потока, несущего порошок, должна быть достаточно высока, в частности для Al в зависимости от крупности частиц 50÷150 *м/сек*. К исходному порошку Al или Si может быть добавлено некоторое кол-во окисла, напр. Al_2O_3, который за счет тепла сгорания испаряется и переходит в мелкодисперсную форму. Получаемые соединения Al и Si могут быть использованы как наполнители в резиновой промышленности.

Л. Херсонская

69289 П. Способ разложения бокситов раствором едкого натра. Вригге, Ленерт, Гинсберг (Verfahren zum Aufschluß von Bauxiten mit Natronlauge. Wrigge Friedrich Wilhelm, Lehnert Gerhard, Ginsberg Hans) [Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Пат. ГДР 12100, 6.09.56

Тонкоизмельченный боксит загружают в автоклав, куда затем подают (вытесняя парами) предварительно нагретый перегретым паром до 210° р-р NaOH (~300 *г/л* Na_2O). Отверстие, через которое поступает р-р, расположено в нижней части автоклава, так что поток р-ра взмучивает бокситный порошок, что обеспечивает хорошее перемешивание. По окончании разложения смесь, не снижая давления, выпускают в аппарат, где происходит разбавление алюминатного р-ра горячими промывными водами с операции промывки и холодным маточным р-ром с операции «выкрутки». В полученном р-ре соотношение $Na_2O : Al_2O_3$ находится в пределах 1,8—1,9, т-ра ~ 100°; соответственно с этим рассчитывают необходимые кол-ва компонентов перед смешением. Разбавляющие р-ры вводят в аппарат до или во время подачи р-ра $NaAlO_2$.

Л. Херсонская

См. также: Получение: гипохлорита натрия 68557; H_2O_2 69775

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

69290 П. Способ топохимического получения однородных или смешанных металлосиликатов, содержащих кремнекислоту. Шрадер (Verfahren zur topochemischen Herstellung einheitlicher oder gemischter, kieselsäurehaltiger Metallsilicate. Schrader Hans). Пат. ФРГ 950063, 4.10.56

Силикаты (С) любых металлов (М), исключая щел. и щел.-зем., получают, используя топохимич. р-цию между С щел.-зем. М и р-ром соли соответствующего М, анион которого дает со щел.-зем. М растворимую соль. В случае применения смешанных р-ров солей различных М получают очень однородную смесь С с заранее определенным соотношением компонентов. Р-р соли М вводят в таком кол-ве, которое обеспечивает стехиометрич. или же несколько неполное замещение щел.-зем. М и С. Топохим. р-ция идет уже на холоду, а при повышенной т-ре — очень быстро и количественно. После завершения р-ции р-р соли щел.-зем. М может вновь применяться для получения С щел.-зем. М, если твердые продукты тщательно промывались. С щел.-зем. М с молярным соотношением окись М: $SiO_2 \leqslant 1$ осаждают известным способом из р-ра С щел. М. С щел.-зем. М в некоторых случаях могут применяться непосредственно без отделения маточного р-ра. В случае необходимости С щел.-зем. М осаждают сразу на носителе, пропитывая его соответствующими р-рами, после чего носитель обрабатывают р-ром соли или смеси солей М. Окислы М входят в состав получаемых С в гидратированной форме и при прокаливании С теряют гидратную воду. При дальнейшей топохим. обработке этих С водородом, р-рами сульфатов, хлоридов, хроматов и т. д. окислы М в силикатах переходят в металлы, сульфиды, хлориды М. Все производные продукты сохраняют дисперсность исходного С. Изменение дисперсности и поверхностных свойств С производится путем термообработки. С, получаемые предложенным способом, могут применяться в качестве катализаторов, а также в качестве красителей, глазурей, наполнителей.

Л. Херсонская

69291 П. Приготовление серебряного катализатора при помощи повторной пропитки и восстановления. Карлсон, Гам (Préparation d'un catalyseur à l'argent par imprégnations et réductions répétées. Carlson George J., Gum Clarence R.) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1109426, 27.01.56

Носитель катализатора (шарики Al_2O_3) пропитывают р-ром $AgNO_3$ при 20—95°, сушат при 150—400° и восстанавливают Ag^+ с помощью H_2 при 200—325°; процесс повторяют несколько раз. Пример. Шарики из Al_2O_3 пропитывают 15,2%-ным по весу р-ром $AgNO_3$ при 25°, сушат при 110—120° и нагревают до 300° в токе N_2. Массу охлаждают до 230° и затем нагревают до 260° в токе H_2 и N_2 до полного восстановления Ag^+. Полученный катализатор содержит 2,4% Ag. Процесс повторяют, применяя такое кол-во р-ра $AgNO_3$, чтобы катализатор содержал 4,8% Ag. Таким же образом могут быть приготовлены катализаторы, содержащие 5,3 и 12,8% Ag; в этих случаях применяют соответственно 30 и 56,7%-ный р-ры $AgNO_3$.

Ю. Михайленко

69292 П. Катализатор для гидрогенизации. Дру, Фандерберк (Hydrogenation process. Drew John, Funderburk Joe C.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2739961, 27.03.56

Катализатор представляет сплав (в вес.%): Ni 45÷73 (60), Si 25—50 (37,6) и Mn 0,5—10 (2). Для получения сплава в индукционную печь помещают (в вес. ч.): 3926,4 полученного электролизом Ni, 2452,3 Si (с малым содержанием Ca) и 200 Si-Mn-сплава (из 65% Mn, 20% Si и 1% C). Расплавленную смесь тщательно перемешивают, охлаждают до 1150° и затем сливают в чугунную изложницу. Слиток вынимают из изложницы при красном калении, дробят и активируют кипячением (45 мин.) в 25%-ном р-ре NaOH, затем промывают водой и высушивают. Катализатор не снижает свою активность при продолжительной работе и может быть применен для гидрогенизации различного типа смол и соединений, полученных из смол.

Э. Штейнер

69293 П. Способ получения активных окислов металлов, в частности пригодных в качестве наполнителей. Андрих (Verfahren zur Herstellung von aktiven, insbesondere als Füllstoff geeigneten Metalloxyden. Andrich Kurt) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 953254, 29.11.56

В качестве наполнителей для эластомеров рекомендуются окислы Al, Ti и Zr, полученные гидролизом парообразных хлоридов (I) соответствующих металлов при действии водян. пара и содержащие Cl в кол-ве 3—15%. Р-цию гидролиза проводят при повышенной т-ре в присутствии инертного газа-носителя и разбавителя, напр., воздуха (В). Конц-ия I составляет < 200 *г/м³* оптимально 10—100 *г/м³* (считая на общий объем В). Водяной пар применяют в 5—50-кратном (лучше 10—30-кратном) избытке против стехиометрич. кол-ва. Процесс ведется при 200—600°, в основном между 350 и 450°, что достигается предварительным подогревом компонентов главным образом В. Незначительная часть общего кол-ва В, используемая для введения

в зону р-ции, не подогревается. Этот поток (П) соединяется с П горячего В лишь непосредственно перед началом р-ции. П, содержащие I и пары H_2O, до попадания в реакционную зону разделены П В. Крупность частиц получаемых окислов зависит от конц-ии I и уменьшается с повышением т-ры р-ции. Время пребывания компонентов и продуктов р-ции в зоне р-ции не должно превышать 15 сек. (лучше 1—8 сек.). Выделение твердых окислов из газовой фазы осуществляется с помощью циклонов или термоустойчивых фильтров при т-ре, превышающей точку росы легко конденсирующегося продукта р-ции. В то же время эта т-ра должна быть возможно более низкой с целью получения окислов с высоким содержанием Cl. Для получения аморфного гидрата оксихлорида Al применяют т-ру р-ции порядка 300—500° (лучше 350—450°), конц-ия $AlCl_3$ составляет 10—120 (20—50) *г/м³*, избыток H_2O 20-кратный; П обоих компонентов тщательно перемешивают. Л. Херсонская

См. также: Исследование применения активности катализатора 69709. Преимущества применения высокоглиноземистых катализаторов крекинга 69711. Регенерация катализатора гидроформинга 69745. Получение катализатора для ароматизации или дегидрирования углеводородов 69787. Катализатор для получения сероуглерода 69824. Применение триалкилтиофосфатов как дегидратационных катализаторов 68438. Природные сорбенты 70684. Катализатор для гидрогенизации жиров 70323

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

69294. **О некоторых резервах в обеспечении потребности сельского хозяйства минеральными удобрениями. Костандов Л. А.**, Хим. пром-сть, 1957, № 1, 1—4

69295. **Новые пути совершенствования технологии апатитового производства. Белаш Ф. Н., Ульянов Н. С.**, Хим. пром-сть, 1957, № 1, 13—15

Рассматривается вопрос о целесообразности перевода обогатительной ф-ки комбината «Апатит» на повышение крупности измельчения апатито-нефелиновой руды, что должно увеличить производительность шаровых мельниц и улучшить процессы флотационного извлечения апатита из руды, фильтрации и сушки концентрата. Предложена схема флотации апатита из руды более крупного помола с последующей классификацией апатитового концентрата в гидроциклоне на 2 продукта: а) с остатком 11—14% на сите 0,15 *мм* — для произ-ва простого суперфосфата; б) размером частиц > 0,15 *мм* для произ-в обесфторенных фосфатов и экстракционной H_3PO_4. Е. Бруцкус

69296. **Развитие производства фосфорных удобрений в Болгарии. Парушев** (Насоки в развитието на производството на фосфорни торове у нас. Парушев М.), Тежка пром-ст, 1957, 6, № 1, 33—34 (болг.)

69297. **Гранулированный двойной суперфосфат. Инскип, Форт, Уебер** (Le superphosphate triple granulé. Inskeep Gordon C., Fort William R., Weber William C.), Chimie et industrie, 1957, 77, № 4, 798—808 (франц.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 48519.

69298. **Процесс аммонизации суперфосфата из фосфоритов Кара-Тау. Иванов Р. Н.**, Хим. пром-сть, 1957, № 2, 79—82

См. РЖХим, 1957, 58007.

69299 П. **Способ повышения эффективности фосфорной кислоты, содержащейся в сыром или прокаленном алюминийфосфате. Хубер** (Verfahren zur Erhöhung der Wirksamkeit des Phosphorsäuregehaltes in rohen oder geglühten Tonerdephosphaten. Huber Hans) [Chemische Werke Albert], Пат. ФРГ 951151, 25.10.56

Сырые или (и) прокаленные Al-фосфаты, содержащие соответственно (в %): P_2O_5 28,9, 35,8; Al_2O_3 30,8, 39,4; CaO 9,7, 9,7; Fe_2O_3 —, 10, в частности прокаленный сенегальский фосфат, содержащий P_2O_5 34,8%, смешивают с термофосфатом или плавленым фосфатом, содержащими 80—95% кальцийсиликофосфата. Напр., на 10 ч. Al-фосфата берут 90 ч. кальцийсиликофосфата. На 75 ч. сенегальского фосфата берут 25 ч. термофосфата, содержащего 16,5% общей P_2O_5 и 16% цитратнорастворимой P_2O_5. Можно смешивать тонкоизмельченные компоненты или измельчать смесь. Смеси можно гранулировать. Вегетационные опыты показали, что полученные удобрения эффективнее томасшлаковой муки. Е. Бруцкус

69300 П. **Способы превращения природного фосфата в растворимую форму** (Procédés de solubilisation d'un phosphate naturel) [Potasse et Engrais Chimiques]. Франц. пат. 1111310, 24.02.56

Смесь тонкоизмельченных природного фосфата (марокканского фосфорита), соды и песка в весовом соотношении 48 : 12 : 2,5 инжектируют сжатым воздухом в пламя газовой горелки по оси последней. Продукты р-ции, содержащие Ca-Na-фосфат, поступают в камеру, в которой с помощью засасываемого вентилятором вторичного воздуха охлаждаются, а затем подаются в циклоны, где продукт осаждается. Можно также подавать продукт из камеры в сушилку, куда загружается также влажное удобрение, полученное другим методом, напр. азотнокислотным разложением; при этом получают сложное удобрение. Приведены 2 схемы аппаратуры. Е. Бруцкус

69301 П. **Способ получения удобрения, содержащего торф. Рогген** (Procédé de fabrication d'un engrais à base de tourbe. Roggen Mathieu van). Франц. пат. 1112003, 7.03.56

Способ получения удобрения из торфа, содержащего 55—60% влаги, отличается тем, что все операции (измельчение торфа, нейтр-цию его добавкой $CaCO_3$, добавление минер. удобрений и ферментацию) проводят при влажности ≥55%. Приведена схема аппаратуры. Е. Бруцкус

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

69302. **Новый закон об использовании пестицидов. Гулд** (New food law enforces correct use of pesticides. Gould Wilbur A.), Food Packer, 1956, 37, № 12, 21, 38 (англ.)

Рассмотрены принятые Конгрессом США в июле 1954 г некоторые изменения в законодательстве, регулирующие применение пестицидов — так называемая поправка Миллера,— согласно которой была проведена более совершенная классификация пестицидов по группам в соответствии со степенью опасности их использования и определен порядок последующего регулирования их применения. Законом определены также допустимые нормы остатков пестицидов. В качестве примера приведены допустимые остатки на томатах (в *мг/кг*): ГХЦГ 5, мышьяк (AS_2O_3) 3,5, хлордан 0,3, ДДТ 7, фербам 7, фтор 7, свинец 7, метоксихлор 14, никотин 2, паратион 1, ТДЭ 7, токсафен 7, цинеб 7 и цирам 7. Ю. Фадеев

69303. **Опытная станция по пестицидам.**— (Pesticide research station.—),Manufact. Chemist, 1956, **27**, № 11, 466—467 (англ.)

Описана структура и деятельность опытной станции в Честерфорд-Парк (Эссекс, Англия). Ю. Фадеев

69304. **О некоторых актуальных вопросах применения химических средств для борьбы с вредителями и болезнями сельскохозяйственных культур, сорной растительностью, а также применения стимуляторов роста растений. Штенберг** (Cîteva probleme de actualitate in legătură cu folosirea substantelor chimice pentru combaterea dăunătorilor, a bolilor plantelor agricole şi a buruienilor, precum şi pentru stimularea creşterii plantelor. Ştenberg A. I.), An. Rom.-Sov. Ser. igienă ci organiz. sanit., 1956, **10**, № 3, 65—72 (рум.)

См. РЖХим, 1956, 22946.

69305. **Потенциальные возможности производства сельскохозяйственных химикалий в Канаде. Джэксон** (Canada: potential giant of the farm chemicals field. Jackson D. K.), Farm Chemicals, 1956, **119**, № 12, 44—47 (англ.)

69306. **Насекомые и инсектициды при выращивании хлопчатника в 1955—1956 гг. Вилле** (Insectos e insecticides en la campaña algodonera 1955—1956. Wille J. E.), Vida agric., 1956, **33**, № 393, 651, 653, 655, 657—666; Informe. Estac. exptl. agric. «La Molina», 1956, № 100, 18 p. (исп.)

Описаны насекомые-вредители хлопчатника в Перу, а также биологич. и хим. меры борьбы с ними. А. Гутмахер

69307. **В помощь цитрусоводу. Мёлен** (New aids for the citrus nurseryman. Meulen A. van der), Citrus Grower, 1956, № 274, 1, 3, 5 (англ.)

Рассмотрены вопросы применения системных инсектицидов в питомниках цитрусовых и мульчирования саженцев. Ю. Фадеев

69308. **Устойчивость насекомых к инсектицидам. Хан, Абеди** (Resistance of insects to insecticides. Khan Nawab H., Abedi Zille Hasan), Indian J., Entomol., 1956, **18**, № 2, 185—189 (англ.)

Обзор. Библ. 29 назв. Л. Бочарова

69309. **Температура и токсичность инсектицидов. Мак-Интош** (Temperature and toxicity of insecticides. McIntosh A. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 1, 2—4 (англ.)

«Температурный коэффициент» действия инсектицидов на различных насекомых зависит от многих факторов, таких, как пределы температурных колебаний после обработки ядом, форма применения инсектицида, доза, время его воздействия на насекомое и, вероятно, от других, еще не изученных факторов. В связи с этим возникает возможность ошибочного определения наличия устойчивости насекомых в полевых условиях, в результате хотя бы только изменений т-ры. Ю. Фадеев

69310. **Сроки опрыскивания апельсинов маслами. Рил, Уэддинг, Родригес** (Timing oil spray on valencias. Riehl L. A., Wedding R. T., Rodriguez J. R.), Calif. Citrograph, 1957, **42**, № 3, 75, 88 (англ.)

При опрыскивании апельсинных деревьев в Южной Калифорнии минерально-масляными эмульсиями в конце лета (сентябрь — октябрь) получают плоды лучшего качества по составу сока и размеру и повышается урожай. Этот же срок является оптимальным для борьбы с щитовками. Опрыскивание в другие сроки снижает урожай и качество плодов. Ю. Фадеев

69311. **Борьба с жуками *Lyctidae* с помощью поверхностного применения масляных препаратов и растворителей. Смит** (Lyctus powder-post beetle control by surface applications of oil preparations and solvents. Smith Richard H.), Pest Control., 1956, **24**, № 4, 42, 45 (англ.)

69312. **Повреждение инсектицидами различных сортов кукурузы. Александер, Клиффорд** (Differential insecticide damage in maize varieties. Alexander F. E. S., Clifford H. T.), Nature, 1957, **179**, № 4550, 109 (англ.)

Изучено влияние смеси 3 ч. $(CH_2Cl)_2$ и 1 ч. (по объему) CS_2, применяемой для фумигации зерна в дозе 0,6 *мл* на 1 *л* объема помещения, на всхожесть и рост проростков кукурузы. Фумигант понижал всхожесть семян кукурузы и вызывал задержку роста проростков. Вредное влияние фумиганта различно для разных сортов кукурузы. Понижение всхожести и задержка роста проростков происходит не параллельно. Перед обработкой зерна указанной смесью следует определять ее влияние на посевные качества данного сорта кукурузы. К. Бокарев

69313. **Устойчивость яблоневой плодожорки к опрыскиваниям ДДТ. Гамильтон** (Resistance of the codling moth to DDT sprays. Hamilton D. W.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 6, 866—867 (англ.)

При изучении устойчивости гусениц яблоневой плодожорки *Carpocapsa pomonella* L. к ДДТ из 16 линий (насекомые привезены из различных районов, где проводились обработки садов ДДТ) 3 оказались устойчивыми к ДДТ в дозах 0,56—2,24 *кг* 50%-ного смачивающегося порошка на 1 *га*. Л. Бочарова

69314. **Безопасное, экономное и практическое уничтожение клеща *Argas persicus*. Ле-Ру** (The safe, economical and practical destruction of *Argas persicus*, fowl tick, Tampan, Blue «bug», chicken tick or abode tick. Le Roux A. C.), World's Poultry Sci. J., 1956, **12**, № 4, 285—286 (англ.)

В борьбе с клещом *Argas persicus* хорошие результаты дает опрыскивание кормушек, стволов деревьев и столбов заборов на территории птичника 50%-ной суспензией ДДТ. Однако при опрыскивании в отсутствие птиц клещ не погибает, так как не выходит из глубоких трещин и щелей. Ю. Фадеев

69315. **К вопросу эффективности действия инсектицидов типа ДДТ и ГХЦГ. Шимусик** (W sprawie skutecznego dzialania insektycydów typu DDT i HCH. Szymusik Z.), Przem. chem., 1956, **12**, № 11, 616—619 (польск.)

Краткий обзор. Привыкание вредных насекомых к инсектицидным препаратам на основе ДДТ и ГХЦГ. Библ. 9 назв. С. Яворовская

69316. **Запах некоторых корнеплодов при выращивании их на почвах, загрязненных пестицидами. Гилпин, Паркс, Рейнолдс** (Flavor of selected vegetables grown in pesticide-contaminated soils. Gilpin Gladys L., Parks Albert B., Reynolds Howard), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 1, 44—48 (англ.)

Нежелательный посторонний запах моркови, турнепса и зеленой фасоли отмечен при выращивании их на почве, содержащей остатки технич. ГХЦГ или линдана, которые вносились под предшествующую культуру в дозах 100—200 *кг/га*. Посторонний запах моркови придают также содержащиеся в почве α-, β- и δ-изомеры ГХЦГ. Альдрин (технич. и очищ.), дильдрин, гептахлор, дилан, токсафен, хлордан, эндрин, изодрин ТДЭ, технич. ДДТ и метоксихлор не оказывают существенного влияния на запах моркови даже при больших кол-вах остатков этих инсектицидов в почве, при расходе их до 210 *кг/га*. Наиболее резкое отрицательное влияние оказывает δ-изомер. Ю. Фадеев

69317. **Гранулированный эндрин в борьбе с долгоносиком белой сосны во время перезимовки. Хастингс** (Granulated endrin for white-pine weevil con-

trol during hibernation. Hastings A. R.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 878 (англ.)

В лабор. опытах установлено, что внесение в почву гранулированного эндрина в дозах 1,12—4,5 *кг/га* вызывает полную гибель долгоносика *Pissodes strobi* (Peck). Б. Акимов

69318. Опыты по борьбе с гусеницами совки в сахарной кукурузе. Иден (Experiments on earworm control on sweet corn. Eden W. G.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 822—825 (англ.)

Изучены эффективные дозы ДДТ и сроки обработок для борьбы с гусеницами совки *Heliothis zea* Boddie, повреждающей початки сахарной кукурузы. 1,12—2,8 *кг/га* ДДТ дает снижение поврежденных початков на 51—85%; увеличение дозы ДДТ не повышает эффекта. Смертность насекомых увеличивается при добавлении к ДДТ эмульсии минер. масла (16,5 *л/га*), но при этом возможны ожоги листьев. Л. Бочарова

69319. Борьба с некоторыми насекомыми, повреждающими сладкий картофель в полевых условиях. Кантак, Флойд (Control of some insects which damage roots of sweet potatoes in the field. Kantack E. J., Floyd E. H.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 766—768 (англ.)

Препараты гептахлор, альдрин (I), дильдрин и хлордан (II) в дозах 1,9—3,6 *кг/га* при внесении в почву в виде суспензии, гранул или эмульсий дают хорошие результаты в борьбе с почвенными вредителями батата — *Phyllophaga* sp., *Diabrotica balteata* Lec. и *Chaetocnema confinis* Crotch. При зараженности в контроле $> 50\%$ гранулы и эмульсии дали лучшие результаты, чем суспензии, но при зараженности в контроле 100% различия в эффективности между способами внесения препаратов несущественны. Продолжительность действия препаратов I и II в дозе 3,36 *кг/га* не превышала 2 лет. Ю. Фадеев

69320. Влияние на растения накопления инсектицидов в почве. Фостер, Босуэлл, Чизом, Картер, Гилпин, Пеппер, Андерсон, Гигер (Insecticide spray accumulations in soil on crop plants. Foster Arthur C., Boswell Victor R., Chisholm Robert D., Carter Roscoe H., Gilpin Gladys L., Pepper Bailey B., Anderson W. S., Gieger Marvin. Techn. Bull. U. S. Dept Agric., 1956, № 1149, 36 pp.) (англ.)

При ежегодных обработках почвы препаратами альдрин, хлордан или гептахлор в дозах $\leqslant 2,24—3,36$ *кг/га* не происходит их накопления в опасных для развития растений конц-иях. Эндрин проявил тенденцию к накоплению примерно как и ДДТ. Изодрин менее стабилен, чем эндрин. Дильдрин также склонен к накоплению и должен применяться в возможно низких дозах. Токсафен накапливается в значительной мере, немного слабее ДДТ, но он более стабилен, чем ГХЦГ, и применяется в дозах значительно более высоких и, следовательно, более опасен. Препараты ГХЦГ, содержащие много балластных изомеров, могут накапливаться в почве в опасных для растений кол-вах, однако линдан вероятно является самым безопасным в этом отношении из всех перечисленных инсектицидов. Ю. Фадеев

69321. Устойчивость к инсектицидам проволочника ***Conoderus falli*** **Laue. Рид, Катберт** (Resistance of the southern potato wireworm to insecticides. Reid W. J., Jr, Cuthbert F. P., Jr), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 879—880 (англ.)

Через несколько лет ежегодного внесения в почву хлордана (I) для борьбы с проволочником *Conoderus falli* Laue у последнего выработалась высокая степень устойчивости к I, а также к альдрину и гептахлору, хотя последние в этом районе в значительных размерах не применялись. Повышения устойчивости этого вредителя к ДДТ не отмечено. Второй по экономич. значимости проволочник — *Conoderus amplicollis* Gyll — не обнаружил тенденции к образованию устойчивости к упомянутым инсектицидам. Ю. Фадеев

69322. Борьба с тараканами на морских судах. Дю-Шануа (A preliminary report on resistant cockroach control at naval installations. Du Chanois F. R.), Pest Control, 1956, 24, № 12, 9, 10, 12, 36 (англ.)

Хорошие результаты дают инсектициды: дильдрин, хлордан, ДДТ и летан 384. Ю. Фадеев

69323. Влияние ДДТ, токсафена и дильдрина на репродукцию фазанов. Дженелли, Радд (Effects of DDT, toxaphene, and dieldrin on pheasant reproduction. Genelly Richard E., Rudd Robert L.), Auk, 1956, 73, № 4, 529—539 (англ.)

Изучено влияние кормления домашних фазанов диетами, содержащими ДДТ 100 и 400 *мг/кг*, токсафен (I) 100 и 300 *мг/кг* и дильдрин (II) 25 и 50 *мг/кг*, на яйценоскость, жизнеспособность яиц и на выживаемость вылупившихся из этих яиц цыплят. Яйценоскость значительно снижалась при конц-ии 300 *мг/кг* I и при обоих конц-иях II. Жизнеспособность отложенных яиц при 50 *мг/кг* II и вылупление цыплят из яиц при 300 *мг/кг* I существенно ниже, чем в контроле. Смертность вылупившихся цыплят во всех группах была выше, чем в контроле. На диких фазанах влияние инсектицидов не изучено, но при авиаобработках в природных условиях конц-ии инсектицидов могут быть больше, чем в данных опытах. Ю. Фадеев

69324. Биологическое изучение инсектицидов. II. О различиях в восприимчивости рисовой огневки к паратиону в зависимости от возраста и числа поколений. Хасидзумэ, Ямасина (生物試験による殺虫剤適用上の基礎的研究。第2報。化期並びに齢期の異なるニカメイチュウ幼虫のパラチオンに對する感受性の相違について。橋爪文次，山科裕郎），應用昆蟲, Оё контю, J. Appl. Entomol., 1956, 12, № 3, 143—145 (японск.; рез. англ.)

При выращивании личинок рисовой огневки на среде, содержащей 1,01 *мг/л* паратиона, отмечено повышение устойчивости насекомых. Отношение LD_{50} для первого поколения к LD_{50} второго поколения было 1 : 1,94 и 1 : 2,06 для личинок третьего и пятого возрастов соответственно. Часть I см. РЖХим, 1956, 29611 Ю. Фадеев

69325. Обработка малатионом подстилки для борьбы с земляными вшами на курах. Харднинг, Куигли (Litter treatment with malathion to control the chicken body louse. Harding Wallace C., Jr, Quigley George D.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 806—807

Для борьбы с земляными вшами *Menacanthus stramineus* Nitz. на курах применяли 4%-ный дуст малатиона (I). При расходе I 0,05 и 0,025 *г/м*² (дуст смешивали с подстилкой в куриных гнездах) куры были свободны от насекомых в течение 5 недель. I не оказал вредного воздействия на отрождение цыплят из обработанных яиц, и в яйцах не обнаружено токсич. остатков I. Л. Бочарова

69326. Наследование устойчивости двупятнистыми паутинными клещами. Тейлор, Смит (Transmission of resistance between strains of two — spotted spider mites. Taylor Edgar A., Smith Floyd F.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 858—859 (англ.)

Выяснялась возможность наследования паутинными клещами резистентности к малатиону (I). Клещи (♂ и ♀) первого поколения полностью унаследовали устойчивость родителей к I. Скрещивание неустойчивых ♀ с устойчивыми ♂ дало поколение ♀ и неустойчивых ♂; в результате скрещивания неустойчи-

вых ♂ с устойчивыми ♀ все следующее поколение было неустойчиво к I. Л. Бочарова

69327. Опыты с фосфорсодержащими инсектицидами по борьбе с розовым коробочным червем и некоторыми другими вредителями хлопчатника, 1955 г. Ричмонд (Tests with phosphorus insectisides for control of pink bollworm and some other cotton pests, 1955. Richmond Clyde A.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 874—875 (англ.)

Против гусениц розового коробочного червя *Pectinophora gossypiella* Saund в мелкоделяночных опытах в равной степени эффективны: препарат Байер 17147 (I) (0,5—1,0 *кг/га*), I + ДДТ (0,6 *кг* + 1,2 *кг* на 1 *га*), препарат Байер 16259 (0,56 *кг/га*) и дильдрин + ДДТ (0,3 *кг* + 2,3 *кг* на 1 *га*); препараты применяли в виде водн. эмульсий. Низкую токсичность по отношению к *P. gossypiella* проявили эндрин (0,4 *кг/га*) и ДДВП + + ароклор 5460 (хлорированный терфенил) + эндрин (0,56 *кг* + 2,24 *кг* + 0,28 *кг* на 1 *га*). I оказался эффективным также против тлей и клещей, вредящих хлопчатнику. Л. Бочарова

69328. Опыты с олео-препаратами эфиров кислот фосфора в 1956 г. Вильдбольц (Versuche mit den Oleo — Phosphorsäureester — Präparaten im Jahre 1956. Wildbolz Th.), Schweiz. Z. Obst-und Weinbau, 1957, 66, № 2, 25—33 (нем.)

Приведены результаты зимнего опрыскивания фруктовых деревьев олео-препаратами паратиона (зофароль), фосфинона (препарат для зимнего опрыскивания Ciba), диазинона (препарат для зимнего опрыскивания Geigy), малатиона (вералин 1) и желтым карболинеумом (вералин, 3, динитрокрезол, сандолин) в марте-апреле 1956 г. Препараты испытаны против зеленой яблоневой тли (*Aphis pomi*), тли *Rhopalosiphon insertum*, медяницы яблоневой, зимней пяденицы, цветоеда яблонного, клопов *Psallus ambiguus* и некоторых других вредителей. Оптимальный срок обработки — момент распускания почек. Наилучшие результаты показал зофароль. Олео-препараты можно применять в комбинации с препаратами Cu для уничтожения парши. А. Грапов

69329. О колебаниях восприимчивости комнатных мух *Musca domestica vicina* (Macq) к нокдаунному действию керосинового раствора α-*dl-транс*-аллетрина. XL. Нагасава(イエバエの成虫のα-*dl-transalleth-rin* 石油液の致落下仰轉効力にたいする感受性の變動について。殺虫剤の生物試験にかんする研究。第40報。長澤純夫）,防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect. Control., 1956, 21, № 3, 81—86 (японск.; рез. англ.)

Изучена восприимчивость к нокдаунному действию р-ра в керосине α-*dl-транс*-аллетрина взрослых особей комнатных мух разного возраста в течение длительного времени. Отмечено, что трудно получить мух, обладающих одинаковой восприимчивостью в течение всего времени. Чтобы следить за чувствительностью мух из отдельных разводок, рекомендовано пользоваться стандартным инсектицидом и отбирать тех, которые попадают в определенный предел восприимчивости. Ю. Фадеев

69330. Влияние ацетона на токсичность пиретрума и аллетрина при опрыскивании поверхностей. Герсдорф (Effect of acetone on toxicity in pyrethrum and allethrin space sprays. Gersdorff W. A.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 849—851 (англ.)

Сравнивалась токсичность 0,05, 0,1 и 0,2%-ных р-ров пиретрина (I) в очищ. керосине (II) и в керосине + ацетон (III) на комнатной мухе *Musca domestica* L. Установлено, что добавление ацетона в кол-ве 25, 50 и 75% увеличивало соответственно токсичность р-ров I в 1,55, 2,35 и 3,75 раза по сравнению с р-рами I в одном II. Подобная зависимость выяснена также для р-ров аллетрина. Увеличение доли III в смеси р-рителей до 90% и более не привело к дальнейшему повышению токсичности I (III в подобных опытах не давал смертности насекомых). Повышение эффективности I при добавлении в качестве р-рителя III объясняется увеличением конц-ии I в р-рах за счет быстрого испарения III. Л. Бочарова

69331. Действие пиретрума на американского таракана в зависимости от температуры. Блум, Кернс (Temperature and the action of pyrethrum in the American cockroach. Blum Murray S., Kearns C. W.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 862-865 (англ.)

При нанесении капель ацетонового р-ра хроматографически очищ. пиретрума (I) на стернит таракана (T) *Periplaneta americana* L. определена LD_{50}, равная 1 γ при 15° и 6 γ при 35° (экспозиция 24 часа). Применение I, меченного по C^{14}, показало, что при 35° в организм T проникло кол-во инсектицида, в 2 раза большее, чем при 15°. В крови T, отравленных меченным по C^{14} I, радиоактивности не обнаружено. T, парализованные при 15°, в условиях 35° становились нормальными; при перенесении T, находившихся при 35°, в условия 15° паралич проявлялся быстрее, чем при постоянном пребывании T при 15°. Синергист I — пиперонилбутоксид при повышенных т-рах усиливал чувствительность T к I. Л. Бочарова

69332. Действие некоторых акарицидов на два вида паутинных клещей на хлопчатнике. Робертсон, Арант (The effect of certain acaracides on two species of spider mites on cotton. Robertson R. L., Arant F. S.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 860—861 (англ.)

В мелкоделяночных опытах опыливание хлопчатника дустами арамита (3 и 5%), хлортиона (3%), малатиона (5%), метилпаратиона (3%) и паратиона (1%) в дозе 22,4 *кг/га* более эффективно по сравнению с опыливанием S против клещей *Tetranychus desertorum* Banks. Продолжительность действия дустов < 1 недели. Опрыскивание хлопчатника хлортионом, малатионом (0,56 *кг/га*), деметоном, метилпаратионом, паратионом (0,28 *кг/га*) и овексом (2,24 *кг/га*) дало значительное снижение численности клещей *T. desertorum* и *T. atlanticus* McG. Для клещей *T. desertorum* токсичными оказался также геркулес АС 538 [2,3-*п*-диоксан-S,S-*бис*-(0,0-диэтилдитиофосфат)] при расходе 0,28 *кг/га* технич. продукта. Л. Бочарова

69333. Опыты с новыми инсектицидами по борьбе с личинками зеленого июньского хруща на грядках растений табака. Скотт (Tests with new insecticides to control green June beetle larvae in tobacco-plant beds. Scott L. B.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 868—869 (англ.)

Против личинок *Cotinis nitida* L., повреждающих рассаду табака, испытаны паратион, малатион, ДДТ, смесь ДД, хлордан, линдан и др. Наиболее эффективным оказался паратион; расход действующего начала (в *кг/га*): опыливание 0,7—2,4, отравленные приманки 3,7, обильный полив почвы суспензией 61—122. Л. Бочарова

69334. Позднеосенняя борьба с хлопковым долгоносиком и хлопковой совкой с помощью новых инсектицидов в 1955 г. Кауан, Паренсия, Дейвис (Late-season control of the boll weevil and the bollworm with new insecticides in 1955. Cowan C. B., Jr, Parencia C. R., Jr, Davis J. W.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 783—785 (англ.)

Изучена эффективность дустов и эмульсий в борьбе с позднеосенним заражением хлопчатника хлопковым долгоносиком *Authonomus grandis* Boh. и хлопковой совкой *Heliothis zea* Boddie. Прекрасные результаты против долгоносика дал препарат Байер 17147 (I) в дозах (здесь и далее в *кг/га*) 0,28 и 0,42. Менее эффективны I в дозе 0,14 и Байер 16259 в дозе 0,28. Диль-

дрин в дозе 0,48 эффективнее I (0,42). Хорошие результаты дает токсафен в дозе 3,0 и несколько хуже — стробан в дозе 3,0 и хлортион в дозе 0,76. Неэффективны Байер L 13/59 в дозе 0,76 и ДДВП в дозе 0,46—0,79. I в дозе 0,42 неэффективен против совки, а в дозе 0,56 менее эффективен, чем обычные рекомендуемые инсектициды. Обнадеживающие результаты в борьбе с совкой дала смесь I + ДДТ в дозе 0,42+0,56. Ю. Фадеев

69335. **Опыты по борьбе с клещом** *Vasates lycopersici* **на томатах в Южной Калифорнии. Уилкокс, Хауленд** (Experiments on control of the tomato russet mite in southern California. Wilcox J., Howland A. F.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 6, 768—771 (англ.)

Блестящие результаты в борьбе с клещом получены при введении 25% S в дусты, применяемые для борьбы с помидорной совкой. Различия в эффективности дустов, содержащих 25, 50, 75 или 100% S, невелики. Обработка проводилась трижды через каждые 2 недели. Очень эффективны также токсафен (I), хлордан, дильдрин и ЭПН (II). В ограниченных опытах эффективны были также паратион (III), шрадан, метилпаратион (IV) и изодрин. При холодной погоде S неэффективна. В этих условиях эффективными оказались **I—IV**, которые рекомендуют применять в комбинации с ДДТ для одновременной борьбы с помидорной совкой. Ю. Фадеев

69336. **Борьба с вредителями картофеля. Слисман** (Potato pest control. Sleesman J. P.), Tomato, Stone Fruit and Veget. J., 1956, **10**, № 292, 3—6 (англ.)

В борьбе с цикадками на картофеле хорошие результаты дает ДДТ. Против картофельных блошек ДДТ давал хорошие результаты до того, как выработалась устойчивость. Дильдрин очень эффективен против блошек, но против цикад более эффективен ДДТ. Паратион эффективен против всех листовых вредителей картофеля. Против тлей рекомендуется паратион, ТЭПФ и деметон. Последний на 3—4 недели исключает повторное заражение тлями. В борьбе с проволочниками эффективны альдрин, гептахлор и хлордан. Против ранней гнили и фитофторы применяют бордосскую жидкость, другие соединения Cu, цинеб, набам и манеб. Цирам эффективен против ранней гнили, но не против фитофтороза. При опрыскивании картофеля расход жидкости должен быть ≥ 150 *л/га*. Ю. Фадеев

69337. **Борьба с совкой** *Acontia dacia* Druce **на хлопчатнике. Ллойд, Мартин** (Control of the brown cotton leafworm, *Acontia dacia* Druce. Lloyd E. P., Martin Dial F.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 6, 764—766 (англ.)

Для совки *Acontia dacia* Druce в лабор. условиях определена токсичность инсектицидов (в *кг* действующего начала на 1 *га*): паратион (I) 0,0028, Байер 17147 (II) 0,0064, эндрин (III) 0,022, малатион (IV) 0,0314, геркулес АС-528 (V) 0,072, диазинон 0,0654, хлортион (VI) 0,125, токсафен (VII) 0,378, пиразоксон 0,417. Опрыскивание хлопчатника в полевых условиях препаратами I — VII в дозах 0,07, 0,12, 0,24, 0,28, 0,36, 0,56 и 2,8 *кг/га* соответственно эффективно против совки в течение 6 дней после обработки. Ю. Фадеев

69338. **Борьба со вшами скота методом втирания. Распространение вшей в Южной Каролине. Грессетт, Гудуин** (Cattle louse control with treated rubbing devices and their distribution in South Carolina. Gressette F. R., Jr, Goodwin Wm. J), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 2, 236—239 (англ.)

Против вшей скота *Solenopotes capillatus* Enderlin, *Linognathus vitule* (L.) испытаны: препарат карбид и карбон BR-5 (I) (25% бутоксипропиленгликоля, 25% ДДТ, 15% линдана (II)), комбинированный препарат для скота (III) (1,2% пиперонилбутоксида, 0,35% ротенона и 0,15 пиретринов), хлордан (IV), ДДТ, II, линдан — ароклор (V), малатион (VI), метоксихлор. Препараты готовили на шиферном масле в сосудах на 18—20 *л* и применяли в виде эмульсий: I, III, ДДТ, VI 5%, IV, V 2—5%, II, V 0,5%. Все они давали хорошие результаты при применении ранней весной в период размножения вшей. Втирание небольших кол-в VI не снижало активность холинэстеразы коров. Е. Андреева

69339. **Влияние климатических факторов на эффективность химической борьбы с некоторыми вредителями, сосущими хлопчатник. Мистрик, Мартин** (Effect of climatic conditions on the chemical control of certain sucking pests of cotton. Mistric W. J., Jr, Martin D. F.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 6, 760—763 (англ.)

Изучено влияние климатич. факторов на токсичность эмульсии ГХЦГ и паратиона (I) против хлопковой тли, а также арамита (II) и I против клещиков *Tetranychus desertorum* Banks и *T. telarius* (L.). Эффективность ГХЦГ и I против тлей выше при средней т-ре (34,5°), чем при низкой (21,1°) или высокой (41,6°). Остаточное действие I равно или выше, чем ГХЦГ. Эффективность ГХЦГ снижалась независимо от погоды. Эффективность I снижалась до некоторой степени всеми факторами — роса, дождь, ветер, высокая т-ра, солнечный свет. Против клещиков I обнаружил такую же остаточную эффективность, как и против тли. Эффективность II снижалась быстро и независимо от климатич. факторов, хотя они и ускоряли этот процесс. Ю. Фадеев

69340. **Строение и действие некоторых органических соединений на почвенные организмы и на рост цитрусовых саженцев, посеянных на почве, на которой ранее росли цитрусовые деревья. Може, Мартин, Бейнс** (Structural effect of some organic compounds on soil organisms and citrus seedlings grown in an old citrus soil. Moje William, Martin J. P., Baines R. C.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 1, 32—36 (англ.)

Для борьбы с цитрусовой нематодой *Tylenchulus semipenetrans* (Cobb.), грибками и бактериями на цитрусовых плантациях испытаны насыщ. и ненасыщ. спирты, галоидопроизводные, к-ты, эфиры и амиды к-т и некоторые продажные фумиганты, а также определено их влияние на рост цитрусовых сеянцев. Наибольшей токсичностью обладают галоидопроизводные и спирты, содержащие в α,β-положении двойную или тройную связь. В ряду $CH_2 = CHX$, где $X = CH_2OH$ (I), CH_2Cl (II), CH_2Br (III), CH_2J (IV), COOH (V), $COOCH_3$ (VI) и $CONH_2$ (VII) порядок токсичности для сеянцев: IV > I > III > II, V, VI, VII; для нематод: IV > III, I > V, VI, VII; для грибков: IV > III > II > > I > V, VI > VII; для бактерий: IV > III > II > I > > V, VI, VII. В ряду $CH{\equiv}CY$, где $Y = CH_2OH$(VIII), CH_2Cl (IX), CH_2Br (X), COOH (XI) и $COOCH_3$ (XII) порядок токсичности для сеянцев, нематод и грибков: X > VIII, IX, XII > XI; для бактерий: X > VIII > > IX > XII > XI. Ацетиленовые производные фитотоксичнее этиленовых. В конц-ии 1000 *мг/л* сорбиновая и ацетилендикарбоновая к-ты стимулируют рост *Trichoderma viride*, акриловая и пропионовая *F. solani T. viride*, фуроиновая бактерии вида *Penicillium* и *T. viride*, кротоновая *F. solani*. К. Швецова-Шиловская

69341. **Изучение товарной устойчивости некоторых фруктов к влажному обогреву и фумигантам. Клейпул, Вайнс** (Commodity tolerance studies of deciduous fruits to moist heat and fumigants. Claypool L. L., Vines H. M.), Hilgardia, 1956, **24**, № 12, 297—355 (англ.)

Для уничтожения личинок восточной плодовой мухи, *Dacus dorsalis* Hendel в различных плодах (ябло-

ки, абрикосы, виноград, персики, груши, финики, сливы) изучено применение фумигации и прогревания паром, главным образом в отношении влияния таких обработок на качество плодов. В качестве фумигантов изучены акрилнитрил (I), бромистый бензил (II), 2-бром-1-хлорпропан (III), хлорацетонитрил (IV), Шелл OS840 (55%-ный 1-хлор-3-бромпропан) (V), 1,2-дибромбутан (VI), 1,3-дихлорбутен-2 (VII), этилхлорацетат (VIII), хлорбромэтан (IX), дибромэтан (X), CH_3Br (XI), CH_3J (XII), 1,2-дибромпропан (XIII), триметиленбромид (XIV) и два торговых препарата — хлоразол (75% дихлорэтана и 25% CCl_4) (XV) и Доу Фум W-85 (85% дибромэтана и 15% нефтяных фракций) (XVI). В соответствии с действием перечисленных фумигантов на плоды выделено 3 группы: 1-я, серьезно повреждает плоды или сообщает привкус в конц-иях, необходимых для LD_{95} — **I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII**; 2-я — часто повреждает плоды и сообщает привкус, но в слабой степени — **XIII, XIV, XVI**; 3-я, лишь слегка снижает качество плодов в дозах, уничтожающих всех насекомых — **IX, X**. Часть фумигантов — **XI, XII, XV** — занимает промежуточное положение между 2-й и 3-й группами. Описан метод определения конц-ии **X** в фумигационных камерах и плодах. Ю. Фадеев

69342. **Влияние частоты фумигации сернистым газом в процессе хранения на развитие гнилей и химическое повреждение столового винограда. Харви** (Effects of frequency of sulfur dioxide fumigation during storage on decay and fumigation injury in Emperor grapes. Harvey John M.), Phytopathology, 1956, **46**, № 12, 690—694 (англ.)

Изучено влияние фумигации столового винограда SO_2 в процессе хранения на развитие гнилей. Фумигация проводилась сразу после уборки 1%-ным SO_2 и в дальнейшем через 7, 14, и 21 день 0,25%-ным SO_2 в течение 20 мин. В результате фумигации резко снижается развитие гнилей, но иногда, в особенности при повышении конц-ии SO_2, имеет место хим. повреждение плодов. Плоды поздней уборки сильнее повреждаются гнилями. Ю. Фадеев

69343. **Немагон (1,2-дибром-3-хлорпропан) — почвенный фумигант. Комптон, Бенедикт** (Nemagon (1,2-dibromo-3-chloropropane) a soil fumigant. Compton C. C., Benedict S. H.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 3, 46—47, 125—126 (англ.)

Немагон (I) эффективен против многих видов нематод, экономичен, не сообщает привкуса и запаха продукции, удобен в обращении. Однако I может вызвать повреждение табака, лука и чеснока, а в парообразном и жидком видах представляет опасность для человека при несоблюдении мер предосторожности. Эффективные дозы I: 4,7—23.5 *л/га* в рядок или от 11,7 до 94 *л/га* при сплошной обработке. При обработке деревьев I заделывают на глубину до 15—30 *см*. Ю. Фадеев

69344. **О предупреждении опасности отравлений растительными пищевыми продуктами, содержащими остатки пестицидов. Трюо, Вьель** (Sur la prévention des risques de nocivité pouvant provenir de la présence de résidus de pesticides dans les aliments végétaux. Truhaut R., Viel G.), Phytiatr.-phytopharmac., 1956, **5**, № 3, 135—162 (франц.)

Обзор. Библ. 77 назв. К. Г.

69345. **Перспективы применения инсектицидов и инсектофунгицидов в ветеринарной дезинфекции. Арбузов К. Н., Чепуров К. П.**, Научн. тр. Узб. с.-х. ин-та, 1956, **10**, 311—316

Гранозан (I) (1 : 1000) убивает золотистого стафилококка (ЗС), возбудителей рожи свиней (РС) и паратифа (П) за 10 мин. Добавка формалина (0,1%) к I увеличивает бактерицидное действие I по отношению к возбудителям РС и П в 5 раз. Меркаптофос убивал ЗС в течение 10 мин. только при конц-ии 0,5%. А. Седых

69346. **Меркуран — препарат комплексного действия в борьбе с вредителями и болезнями хлопчатника. Порженко В. В., Подкопай И. Е.**, Тр. Укр. н.-и. ин-та хлопководства. Защита растений. Киев, Госсельхозиздат УССР, 1956, 120—123

Против болезней и вредителей хлопчатника в неполивной зоне хлопководства испытаны гранозан, ГХЦГ, тиофос и комбинированный препарат меркуран (I), содержащий 2% этилмеркурхлорида и 12% γ-ГХЦГ. Наиболее эффективным оказался I при норме расхода 6 *кг* на 1 *т* семян. I способствует интенсивному развитию растений и увеличивает урожай хлопка-сырца. Е. Андреева

69347. **Действие SR-406 на микроорганизмы почвы. Пиччи** (Azione dell'SR-406 (N-Triclorometiltiotetraidroftalimide) sui microrganismi del terreno. Picci G.), Agric. ital., 1956, 56, № 10, 376—382 (итал.)

Фунгицидный препарат SR-406 (каптан) (I) в дозах 0,6—8 *кг/га* не влияет на микроорганизмы почвы. При испытании на агаре I тормозит рост шизомицетов и дрожжей в конц-ии 0,025%, а рост большинства различных видов *Penicillium* и *Aspergillus* в конц-ии 0,025—0,01%; только *P. chrysogenum* рос на агаре, содержащем 0,02% I. Процесс аммонизации и рост *Azotobacter* были замедлены при конц-ии I 0,01%. К. Герцфельд

69348. **Обработка почвы для борьбы с паршой картофеля в Пенсильвании. Миллер** (Soil treatments for potato scab control in Pennsylvania. Miller Paul R.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 5, 72—73, 127 (англ.)

Суглинистая почва, искусственно зараженная возбудителем парши картофеля *Streptomyces scabies*, обработана водн. р-рами препаратов ПХНБ (75% пентахлорнитробензола) (I) и вапам (31% дигидрата N-метилдитиокарбамата Na) (II). Нормы расхода препаратов 28—112 *кг/га*. Картофель высаживали через 2 недели после внесения в почву ядохимикатов. В течение вегетационного периода проведено 6 опрыскиваний цинебом и ДДТ. Разница в урожае с обработанных I и II и контрольных участков была незначительной, но оба препарата дали сильное снижение кол-ва зараженных паршой клубней. При норме 56 и 112 *кг/га* II значительно эффективнее I. Приводятся также данные о влиянии на зеленые растения стрептомицина (опрыскивание 0,001, 0,01 и 0,25%-ными р-рами сульфата стрептомицина в теплице). Л. Бочарова

69349. **Новые протравители в борьбе с загниванием семян и гибелью всходов хлопчатника на Украине. Порженко В. В.**, Тр. Укр. н.-и. ин-та хлопководства. Защита растений. Киев, Госсельхозиздат УССР, 1956, 32—45

Против комплекса возбудителей корневой гнили семян и всходов хлопчатника испытаны методом обработки семян формалин, этилмеркурфосфат, этилмеркурхлорид, моноэтилмеркурфосфат, трихлорфенолят Cu, трихлорфенолят Zn и ГХЦГ. Наиболее эффективным оказался этилмеркурхлорид при норме расхода 10 *кг* на 1 *т* семян хлопчатника. Е. Андреева

69350. **Сукцинат аммония и неорганические продукты, выделяющие аммиак, как фунгициды для борьбы с сине-зеленой плесенью, повреждающей плоды цитрусовых. Гантер, Колбезен, Блинн, Стагс, Баркли, Уоккер, Клоц, Ройстакер, Эль-Ани** (Ammonium succinate and inorganic ammonia-producing materials as fungicides for the control of blue-green mold decay of citrus fruits. Gunther F. A., Kolbezen M. J., Blinn R. C., Staggs E. A., Barkley J. H., Wacker G. B.,

Klotz L. J., Roistacher C. N., El-Ani A.), Phytopathology, 1956, 46, № 11, 632—633 (англ.)

Против плесеней лимонов и апельсинов (*Penicillium italicum* Wehm. и *P. digitatum* Sacc.) во время хранения и перевозки испытано 50 NH_4-солей моно-, ди- и трикарбоновых к-т и эфиров ди- и трикарбоновых к-т. Янтарнокислый NH_4 в дозе 9 *г* на 150 плодов оказался наиболее активным, NH_4-соли адипиновой (I), азелаиновой, пимелиновой, себациновой (II), пробковой к-т и моноэфиров малеиновой, янтарной, I и II к-т оказались менее эффективными. Испытаны также смеси NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$ с CaO или MgO, приготовленные на мелкоразмолотом асбесте (III) в виде шариков весом 1 *г*. Наиболее эффективными оказались смеси, содержащие (в *г*): $(NH_4)_2SO_4$ 6 + MgO 1,82 + III 6 и NH_4Cl 6 + CaO 3,14 + III 6. Е. Андреева

69351. **Протравливание семян для защиты зерна и всходов кукурузы от *Bacterium stewartii* E. F. Sm. Миллер** (Seed treatments to protect corn seedlings against Stewart's wilt. Miller Paul R.), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 9, 81, 83 (англ.)

Против бактериального увядания сладкой кукурузы, причиняемого *Bacterium stewartii* E. F. Sm., испытаны антибиотики: пенициллин, стрептомицин (I), террамицин (II); регуляторы роста: гидразид малеиновой к-ты, 2,4-D, изопропилфенилкарбамат, N-3-хлорфенилизопропилкарбамат, 2,4-дихлорфеноксиэтилсульфат (Краг-1), индолил-, β-нафтокси-, нафтил-, пентахлорфенокси-, 2,4,6-трихлорфеноксиуксусная к-та (III), а также глюкоза, гидразид изоникотиновой к-ты и каптан. Семена перед посевом замачивали в водн. р-рах фунгицидов с добавкой или без добавки 1 *мл* ацетона. Растения, полученные из таких семян, в стадии 3 листьев заражались *B. stewartii*. Эффективными оказались I и II в конц-ии 100 *мг/л* и III в конц-ии 50 *мг/л*. Е. Андреева

69352. **Значение различных факторов при дезинфекции семян. Джэкс** (Important factors in seed disinfection. Jacks H.), N. Z. Sci. Rev., 1956, 14, № 9, 119—121 (англ.)

Против сапрофитных грибов и бактерий на поверхности семенного материала эффективны препараты Hg, хлоранил и дихлон. Тирам, фербам, Zn- и Cu-содержащие препараты менее эффективны. К числу эффективных в борьбе с амбарным долгоносиком инсектицидов отнесены ДДТ, дильдрин, ГХЦГ, хлордан. Успех дезинфекции семян зависит от выбора препарата, специфичного для семян, степени зараженности болезнями и вредителями и почвенных условий. Е. Андреева

69353. **Испытание протравителей семян сорго. Миллер** (Sorghum seed-treatment tests. Miller Paul R.), Agric Chemicals, 1956, 11, № 4, 89, 91, 93 (англ.)

Против головни сорго (*Sphacelotheca sorghi*) в лабор. и полевых условиях испытаны: церезан М (I) пурасид (II) 2-метоксиэтилмеркурацетат, меркулин, фенилмеркурацетат, паноген, фигон (III), ортоцид (IV), аразан (V), спергон и др. Высокоэффективны I и II в дозе 4 *г* на 1 *кг* семян, а также III, IV и V в дозе 8 *г* на 1 *кг* семян. Е. Андреева

69354. **Проблема плесневения красок на пищевых фабриках. Джонсон** (Problems of paint mildew in food factories. Johnson Fred D.), Dairy Inds, 1956, 21, № 1, 45—47 (англ.)

Указывается на успешное применение для борьбы с плесенью, образующейся на окрашенном оборудовании пищевых ф-к, фунгицидов на ртутной основе, добавляемых в краску. Рекомендуется использовать опыт бумажной пром-сти, применяющей периодич. смену фунгицидов при борьбе с плесенью грибкового характера. По этой же причине не рекомендуется пользоваться смесью фунгицидов, а применять дезинфицирующие средства того же класса, к которому принадлежит данный фунгицид. Наиболее эффективное использование фунгицидов достигается при применении слегка пористых покрытий, напр. эмульсионных красок. В. Лукинская

69355. **Пропитка шпал пентахлорфенолом. Кавамура, Яги** (防腐剤Pentachlorophenol (P. C. P.)のまくら木への注入。河村肇, 八木舜治), 鉄道業務研究資料, Тэпудо гёму кэнкю сирё, J. Rrailway Engng Res., 1955, 12, № 2, 9—12, 1 (японск.; рез. англ.)

69356. **Инсектициды, фунгициды и аппаратура для обработки. Сен-Мартен** (Insecticides, fongicides et appareils de traitement. Saint-Martin D.), Bull. mens. Soc. centr. agric. Aude, 1956, 137, № 11, 265—268 (франц.)

Описаны области применения ДДТ, ГХЦГ, эфиров фосфорной к-ты и других инсектицидов и фунгицидов ($CuSO_4$, S, тиокарбаматы металлов, каптан и др.), а также аппаратура для опрыскивания. К. Бокарев

69357. **Определение каптана. Вагнер, Уоллес, Лоренс** (Determination of captan. Wagner Juanita, Wallace Volney, Lawrence John M.), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 12, 1035—1038 (англ.)

Описан чувствительный и специфич. метод определения каптана (I), основанный на взаимодействии с резорцином в р-ре CH_3OH в присутствии гидросульфита Na в щел. среде. I смывают с пищевых продуктов C_6H_6, часть р-ра упаривают досуха и остаток растворяют в ацетоне, так, чтобы 1 *мл* содержал 3—30 γ I. 1 *мл* ацетонового р-ра помещают в трубку для испытаний (12 × 75 *мм*) и трубку закрывают. 15—20 *мг* гидросульфита Na растворяют в 2 *мл* 2 н. NaOH в обычной трубке, затем добавляют 2 *мл* р-ра резорцина (II) в CH_3OH (12,5 *г* II в 100 *мл*) и хорошо размешивают. Смесь реагентов выливают в трубку с I, закрывают и сохраняют в темноте. Поглощение определяют спектрофотометром при длине волны 447 в 500 *мμ*, не раньше чем через 12 мин. после смешения, но не позднее 1 часа. Нулевую точку определяют по воде. Единственный препарат, который мешает определению I, это спергон (III) (хлоранил), причем 90 γ III соответствуют по калибровочной кривой 1,5 γ I, а 500 γ III эквивалентно 5,5 γ I. Метод позволяет определять 3—30 γ и полуколичественно оценивать 0,4 γ I. Л. Вольфсон

69358. **Влияние изменений в ацильной группировке на гербицидную активность N-замещенных α-хлорацетамидов. Хэмм, Специале** (Effect of variations in the acyl moiety on herbicidal activity of N-substituted alpha-chloroacetamides. Hamm P. C., Speziale A. J.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 1, 30—32

Гербицидная активность (ГА) соединений общей ф-лы $XCH_2CONR'R''$ (I) в основном определяется ацильной группировкой и зависит от характера X и, в меньшей степени, R. I (X = H) при разнообразных R' и R'' (H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, аллил, фурфурил, циклогексил, циклопентил, 1-метилциклопентил, 3-оксоциклопентил) не обладали ГА; но после замещения в них одного атома H в α-положении на Cl, Br или J приобретали высокую ГА по отношению к травам и при применении в условиях теплицы в виде ацетоновых р-ров для опрыскивания почвы подавляли прорастание семян и появление всходов сорных трав (райграсса, дикого овса и костра ржаного), посеянных вместе с кукурузой, хлопком, свеклой, гречихой, огурцами, горчицей и красным клевером. По активности соединения располагаются в ряд: I (X = Cl) > I (X = J) > I (X = Br). Избирательность действия I (X = Cl, Br или J) по отношению к травам уменьшается в ряду Cl > Br > J; I (X = J) проявляют общую фитотоксичность. I (X = Cl, R' = R'' = аллил), I (X = Cl,

R′ = R″ = 1-метилциклопентил), **I** (X = Cl, R′ = R″ = = 3-оксоциклопентил) при норме расхода в 2,8 *кг/га* подавляют всхожесть 75—100% семян трав; при дозе в 5,6 *кг/га* дают такой же эффект: **I** (X = Cl, R′ = R″ = = CH_3), **I** (X = Cl, R′ = R″ = C_2H_5), **I** (X = Cl, R′ = = R″ = *н*-C_3H_7), **I** (X = Cl, R′ = R″ = циклопентил), и **I** (X = Cl, R′ = H; R″ = циклогексил). У этих соединений, кроме последнего, замещены в амидогруппе оба атома H; если замещен только 1 атом H, то ГА по приведенным данным ниже, чем у соответствующих дизамещенных. **I** (X = Cl, R′ = R″ = H) ГА не проявил. Активны только монохлор-I; введение второго и третьего атома Cl в ацетильную группу ведет к полной потере ГА (исключение — слабоактивный Cl_3CCONH_2). С удлинением ацильной группы ГА исчезает — исследованные N-замещенные амиды α- и β-хлор-, α,α- и α,β-дихлорпропионовой к-ты γ-хлор- и α,β-дихлоризомасляной к-ты показали полное отсутствие ГА. К утрате ГА ведут попытки заменить атом Cl какой-либо другой функциональной группой; напр. при замене в α-хлор-N,N-диаллилацетамиде Cl группами: SCN, OH, OC_2H_5, $OC_6H_3Cl_2$-2,4, SSO_3Na, SCH_3 CH_2NH_2, $SO_2CH_2CH_2NHCOCH_2Cl$, NH_2, $SCH_2CH(NH_2)$-COOH, C_6H_4CONCO-1,2, $C_6H_4CON(CH_2CONH=)CO$-1,2, C_6H_5, 4-ClC_6H_4 получены неактивные соединения. Исключение составляет группа $SCH_2CH_2NHCOCH_2Cl$, так как $(CH_2=CHCH_2)_2NCOCH_2SCH_2CH_2NHCOCH_2Cl$ можно рассматривать как соединение ф-лы $RNHCOCH_2Cl$. Замена Cl в 1-хлорацетилпиперидине, 4-хлорацетилморфолине и α-хлордиэтилацетамиде на CN, SSO_3Na, SR, $NH_3^+X^-$, NR_2, SO_2R и $NR_3^+X^-$ также приводит к полной потере ГА. Г. Швиндлерман

69359 П. Производство ДДТ. Гатри, Ноулс (Manufacture of DDT. Guthrie David B., Knowles William S.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2766298, 9.10.56

По новой технологич. схеме произ-ва ДДТ, отличающейся способом регенерации H_2SO_4, 1 моль хлораля и 2 моля хлорбензола при т-ре от —10 до +30° конденсируют в присутствии 4 молей H_2SO_4 или олеума (95—108% H_2SO_4) при перемешивании в течение 12—13 час. Затем смесь нагревают и устанавливают т-ру в пределах 35—85° (ниже начала плавления ДДТ), перемешивают и дают отстояться (~2 часа); при этом слой к-ты, обычно мутный от суспендированного ДДТ, просветляется. Твердый ДДТ весь всплывает наверх и легко отделяется от к-ты. Получаемая в остатке к-та, объем которой примерно равен объему к-ты, взятому для ведения р-ции, содержит 70—90% H_2SO_4; в нее добавляют SO_3 пока содержание воды не снизится до 5—0,4% и вновь возвращают в процесс. Применение многократно регенерированной к-ты не снижает выходов и не ухудшает качество получаемого продукта. Г. Швиндлерман

69360 П. Способ получения эфиров фосфорной и тиофосфорной кислоты, содержащих сульфоксидную группу. Лоренц, Мюльман, Шрадер, Теттвейлер (Verfahren zur Herstellung von sulfoxydgruppenhaltigen Estern der Phosphor- und Thiophosphorsäure. Lorenz Walter, Mühlmann Rudolf, Schrader Gerhard, Tettweiler Karl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 949229, 22.11.56

Содержащие сульфоксидную группу эфиры фосфорной, тионо-(I), тиол-(II) и тионотиолфосфорной к-ты (III) общей ф-лы RS(O)R′XP(X′)(OR″)$_2$ (R и R″ — алкилы, R′ — алкилен, X и X′ — O или S) получают из эфиров типа RSR′XP(X′)(OR″)$_2$ (IV) окислением сульфидной группы гипохлоритом (гипобромитом), Cl_2 или Br_2 в присутствии воды. Р-цию ведут при комнатной т-ре, действуя галоидом на р-р **IV** в водн. CH_3OH, обрабатывая галоидом или гипохлоритом водн. суспензию **IV**, или добавляя к р-ру **IV** в CH_2Cl_2 (или CCl_4, дихлор- и тетрахлорэтане), соответствующее кол-во воды, и для связывания к-ты Na_2CO_3 (или $NaHCO_3$, CH_3COONa, NaCN) с последующим добавлением при перемешивании и по каплям Br_2 или Cl_2. Так, из 0,2 моля O,O-диметил-S-этилмеркаптоэтилового эфира **III**, 150 *мл* CH_2Cl_2, 150 *мл* воды, 0,6 моля $NaHCO_3$ и 0,22 моля Br_2 (10—15°, после обесцвечивания кратковременное нагревание до 30°) получен O,O-диметил-S-этилсульфинилэтиловый эфир **III**, выход 46%. Аналогично получены (перечислены — в-во, выход в процентах, т-ра кипения °C/*мм*): O,O-диметил-O-этилсульфинилэтиловый эфир **I**, 82,2, 95—96/0,01; O,O-диэтил-S-этилсульфинилметиловый эфир **II**, 65,5, —; O,O-диметил-S-этилсульфинилэтиловый эфир **II**, 41,8, 105—106/0,01; O,O-диметил-S-этилсульфинилэтиловый эфир **II**, 45,8, 105—106/0,01; O,O-диметил-S-этилсульфинилэтиловый эфир **II** 70,4, 105—106/0,01; O,O-диэтил-S-этилсульфинилэтиловый эфир **II**, 76,7, 108/0,01; O,O-диэтил-S-этилсульфинилэтиловый эфир **III**, 91,5, —. Тионовые и тионотиоловые эфиры трудно, а тиоловые эфиры легко растворимы в воде и при получении последние отделяются с водн. слоем, который промывают петр. эф., насыщают Na_2SO_4 и продукт извлекают затем CH_2Cl_2. Полученные эфиры являются системными инсектицидами длительного действия. Г. Швиндлерман

69361 П. Способ получения триэфиров тионотиолфосфорной кислоты. Шрадер (Verfahren zur Herstellung von Thino-thiol-phosphorsäuretriestern. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951717, 31.10.56

Триэфиры получают взаимодействием O,O-диалкилхлортиофосфатов с β-аминозамещ. алифатич. меркаптанами или их щел. солями при повышенной т-ре в среде инертного р-рителя (C_6H_6, толуол, метилэтилкетон); если взяты не соли, а меркаптаны, необходимо связывать образующуюся к-ту щел. карбонатами. К взвеси 23 *г* Na в 300 *мл* C_6H_6 добавляют по каплям 133 *г* β-меркаптоэтилдиэтиламина (35—45°, перемешивание), после растворения Na при 50° вводят 190 *г* O,O-диэтилхлортиофосфата, затем выдерживают 3 часа при 30°, отделяют NaCl и получают O,O-диэтил-S-(β-диэтиламиноэтил)-дитиофосфат; выход 61%, т. кип. 136°/1 *мм*. Г. Швиндлерман

69362 П. Способ получения фосфорорганических соединений. Перков (Verfahren zur Herstellung organischer Phosphorverbindungen. Perkow Werner) [Norddeutsche Affinerie]. Пат. ФРГ 941972, 26.04.56

Соединения с сильными инсектицидными свойствами получены взаимодействием алкильных эфиров фосфористой к-ты с соединениями алифатич. или ароматич. ряда, имеющих два атома галоида у атома C соседнего с карбонильной группой, и последующей р-цией полученных продуктов с фенолами, замещ. фенолами или их фенолятами. К р-ру 16,7 *г* $(C_2H_5O)_3P$ в 25—30 *мл* толуола (I) прибавляют р-р 18,9 *г* ω,ω-дихлорацетофенона в 18,9 *г* сухого I, если необходимо, немного нагревают (при удалении I в вакууме, получают с хорошим выходом в-во, т. кип. 158—160°/1 *мм*). К реакционной смеси, не отгоняя I, прибавляют 17,6 *г* нитрофенолята K (II), слабо кипятят 3 часа, охлаждают, фильтруют, отгоняют I, получают вязкое в-во. К р-ру 12,7 *г* α,α-дихлорацетона в 25,4 *мл* сухого I прибавляют постепенно при встряхивании 16,7 *г* $(C_2H_5O)_3P$, удаляют в вакууме I, получают 21 *г* в-ва состава $C_7H_{14}O_4PCl$ с т. кип. 108—110°/5 *мм*, к 11,4 *г* которого добавляют 8,7 *г* II и 25 *мл* I, кипятят 2,5 часа, обрабатывают как описано выше.

Г. А. Швехгеймер

69363 П. Способ получения галоидированных эфиров фосфорной кислоты. Вильмс, Байер, Веглер (Verfahren zur Herstellung von halogenierten Phosphorsäureestern. Wilms Hugo, Bayer Otto, Wegler Richard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 949948, 27.09.56

Галоидированные эфиры фосфорной к-ты получают взаимодействием галоидангидридов α-галоидкарбоновых к-т или их замещ. с алкилфосфитами или их солями по схеме: $RX_2CC(=O)X + 2P(OR')_3 \rightarrow (R'O)_2P(=O)OC(=CXR)-PO(OR')_2$ (X — галоид; R — H, алкил или галоид; R' — алкил). Р-ция проходит с выделением тепла и отщеплением галоидалкила. К 33 *г* триэтилфосфита (I) при перемешивании и охлаждении прикапывают 36,4 *г* трихлорацетихлорида (II) и затем нагревают 1 час на водяной бане. Получено 36 *г* (выход 91,4%) бесцветного масла с т. кип. 100—(=O)OC(=CXR)—PO(OR')₂ (X — галоид; R—H, алкил 110°/0,05 *мм*, вызывающего в 0,001%-ной конц-ии 100%-ную смертность мух за 6 мин. Аналогично из 54,8 *г* I и 44 *г* дихлорацетилхлорида получено 56 *г* (86%) продукта с т. кип. 120—130°/0,07 *мм*. Из 31,2 *г* триизопропилфосфита и 30 *г* I после отгонки легкокипящих продуктов в вакууме (водоструйный насос) получено светло-желтое масло, 0,02%-ная конц-ия которого убивает тлю на 100%. Л. Волкова

69364 П. Составы для предохранения древесины от термитов и бактерий, вызывающих гниение. Тиёда, Хидзикуро (白蟻及び木材腐朽菌予防驅除劑。千代田三郎, 肱黒友三). Японск. пат. 4950. 9.08.54

1. 200 *г* сухих стеблей и листьев (ССЛ) *Houttynia cordata* экстрагируют 7—10 дней 500 *г* *o*-$Cl_2C_6H_4$ при 30°. 2. К 400 *г* ССЛ. *H. cordata* добавляют 100 *г* 1%-ного р-ра Cl_5C_6OH в *o*-$Cl_2C_6H_4$ и 100 *г* 1%-ного р-ра ДДТ в *o*-$Cl_2C_6H_4$, затем 1% парафинового масла и 400 *г* 2%-ного р-ра креозотового масла в дипентене. Н. Швецов

69365 П. Способ изготовления гербицида с пониженной огнеопасностью, содержащего хлорат (Verfahren zur Herstellung von Chlorat enthaltenden Unkrautvertilgungsmitteln mit verringerter Feuergefährlichkeit) [Borax Consolidated Ltd.]. Пат. ФРГ 945963, 19.07.56

Для получения гербицидного препарата, содержащего хлорат Na (I) и водорастворимое в-во, которое обладает гербицидным действием и придает огнестойкость (бораты, напр. бура (II), $NaB_5O_8 \cdot 5H_2O$, $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ (III)), компоненты смешивают в порошкообразном виде в соотношениях ⩾ 1,5 ч. бората к 1 ч. I. Смесь нагревают током теплого воздуха в течение нескольких минут до удаления части кристаллизационной воды, затем охлаждают и превращают в порошок. Можно прибавлять другие в-ва, придающие огнестойкость, или в-ва, выделяющие воду, или другие гербициды. Добавляемые в-ва не должны реагировать с I. Предлагаемые гербицидные препараты можно применять как в сухом виде, так и в водн. р-ре. Т-ра нагревания смеси зависит от применяемого бората. В случае употребления II смесь нагревают при 42°, смесь, содержащую III, при 43—54°. Огнестойкий гербицид можно приготовить также нагреванием при несколько более высокой т-ре смеси I, бората и H_3BO_3, взятых в определенных соотношениях. К. Бокарев

См. также: Инсектициды: синтез 68765; **химия** 68686. биохимич. действие и хроматографич. исследование паратиона и его аналогов 23184Бх; профвредности при работе с «экатокс—20» 70758. Бактерициды и фунгициды: синтез 68809, 68845, 68897; в-ва фунгицид. и гербицид. действия 70012; предохранение тканей 69923; бактерицид., фунгицид. покрытия 70642, 70758. Регуляторы роста: синтез 68798, 68854; **хим.** строение 68180; произ-во 69829.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

69366. Никель-кадмиевые аккумуляторы. II. Пропитка положительных электродов путем термического разложения водного раствора нитрата никеля. Бурго, Лейк, Кейси, Дюбуа (Nickel-cadmium batteries. II. Impregnation of positive plates by thermal decomposition of aqueous nickel nitrate. Bourgault P. L., Lake Phyllis E., Casey E. J., Dubois A. R.), Canad. J. Technol., 1957, **34**, № 8, 495—502 (англ.)

Разработан термич. метод пропитки положительных электродов безламельных Ni-Cd-аккумуляторов. В то время как электролитич. способ пропитки состоит из 12 операций, предлагаемая технология ограничивается пятью. 1) Обезжиривание электрода в теплом ацетоне. 2) 10-минутная вакуумная пропитка при 115°. 3) Термич. разложение при 230° в течение 1 часа в печи. 4) Погружение в р-р KOH при 75—85° в течение 1 часа. 5) Промывка и сушка. Суть метода заключается в том, чтобы термич. разложение остановилось на предполагаемом промежуточном продукте по ур-нию: $2Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow 2Ni(OH)NO_3 + 2NO_2 + 5H_2O + 1/2O_2$ и не было доведено до появления неактивного NiO. Получаемые этим способом электроды по емкостным характеристикам и сроку службы не уступают приготовленным обычным способом заводским. Часть I см. РЖХим, 1957, 31408. Б. Герчиков

69367. Утилизация отходов хлора.— (Save that valuable chlorine.—), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 4, 87A—88A (англ.)

Описан способ извлечения хлора из отходящих газов произв-ва хлора (содержащих 20—50% хлора). Метод заключается в поглощении хлора из смеси газов р-ром CCl_4 при низких т-рах (—15°) и выделении его в виде конц. газа при нагревании р-ра в регенерационной башне, работающей по принципу ректификационной колонны. Компримирование газа (до 7 *атм*) позволяет извлечь из него часть хлора в виде жидкости до процесса абсорбции. В. Ельцов

69368. Микрорассеивающая способность. Лефлер, Лейдхейсер (Microthrowing power. A literature search. Leffler Esther B., Leidheiser Henry, Jr), Plating, 1957, **44**, № 4, 388—396 (англ.)

Рассматривается терминология микрорассеивающей способности, влияние условий электролиза на электроосаждение металла в порах и углублениях поверхности и теоретич. обоснование явления сглаживания поверхности при электроосаждении. Библ. 46 назв. З. Соловьева

69369. Строение гальванических осадков сплавов (XI). Сплавы никель-цинк. Рауб, Эльзер (Der Aufbau galvanischer Legierungsniederschläge (XI). Die Nickel-Zink-Legierungen. Raub E., Elser F.), Metalloberfläche, 1957, **11**, № 5, 165—168 (нем.)

Изучено влияние добавок Zn к Ni-электролиту на катодную поляризацию (КП), состав и структуру осадка в зависимости от *D*, т-ры, перемешивания, состава электролита. Показано, что добавки Zn к электролиту Уотта повышают КП при 20° и почти не влияют при 50°. По сравнению с Zn-сернокислой ванной катодное осаждение Zn из Ni-электролита происходит при более отрицательном потенциале. Zn ведет себя как более благородный металл, осаждаясь преимущественно перед Ni. Повышение *D* и перемешивание электролита снижает, а повышение т-ры — увеличивает содержание Zn в Ni-осадке. Повышение

конц-ии Zn в электролите повышает КП и содержание Zn в осадке. Рентгенографически показано, что при одновременном осаждении Zn и Ni в зависимости от состава осадка образуется сплав смешанных α-кристаллов. кубич. гранецентрированных, γ-фаза и Zn. β- и δ-фазы отсутствуют. Сплав γ-фазы имеет рыхлую форму и темную окраску, поэтому при содержании Zn в р-ре или *D*, благоприятствующих образованию γ-фазы, качество Ni-осадков ухудшается. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 62187. З. Соловьева

69370. **Пористость гальванических осадков.** **Одекеркен** (Piqûres ou porosités des dépots galvanostégiques. Leurs remèdes dans des cas déterminés. Odekerken J. M.), Corros. et anticorros., 1956, **4**, № 11, 403—407 (франц.)
См. РЖХим, 1957, 55008.

69371. **Методы очистки металлической поверхности.** **Спенсер** (Proper cleaning methods pay dividends. Spencer Lester F.), Metal Finish., 1957, **55**, № 4, 56—61 (англ.)

69372. **Обработка поверхности титана.** **Ришо** (Les traitements de surface du titane. Richaud H.), Corros. et anticorros., 1956, **4**, № 11, 400—402 (франц.)
См. РЖХим, 1957, 41803.

69373. **Методы отделки деталей из магниевых сплавов, полученных литьем под давлением.** **Стрит** (Finishing methods for magnesium alloy pressure diecastings. Street A. C.), Prod. Finish., 1957, **10**, № 1, 50—58 (англ.)

69374. **Исследование вторичной структуры анодных пленок на алюминии методом окрашивания. I. О двух лежащих друг над другом главных слоях.** **Скуликидис, Каралис, Ментойяннис** (Untersuchung der Sekundärstruktur von anodischen Deckschichten auf Aluminium durch Farbstoffaufnahmen. I. Über zwei aufeinander liegenden Hauptdeckschichten. Skulikidis Th., Karalis S., Mentojiannis P.), Kolloid-Z., 1956, **149**, № 1, 6—10 (нем.)

Исследовалась вторичная структура анодных пленок на Al методом окрашивания органич. красителем. Анодирование Al (99.98%) производилось в 15%-ном р-ре H_2SO_4 при т-ре 30° и напряжении формовки 18 *в*. Для окрашивания анодных пленок применялся 0,35%-ный р-р красителя «Oroxanal RL» (Ciba); т-ра красильной ванны составляла 30°. Кол-во адсорбированного красителя определялось с помощью фотометра. При анодировании Al в H_2SO_4 после компактного неокрашивающегося основного слоя образуется слой x_1-Al_2O_3, который находится в зоне так называемого главного слоя и является пористым. После прохождения более 8580 *к/дм²* начинается образование x_2-Al_2O_3. Слой x_2-Al_2O_3, находящийся также в зоне главного слоя, является компактным и кристаллографически идентичным с x_1-Al_2O_3 (оба слоя состоят из γ-Al_2O_3 и их можно поэтому обозначить как γ_1-Al_2O_3 и γ_2-Al_2O_3). Для слоя x_1-Al_2O_3 действительно ур-ние $x^2 = K^1 \cdot t_{окисл}$, в котором x — кол-во поглощенного красителя после 2 мин. крашения, t — продолжительность анодирования и K — константа скорости, которая пропорциональна плотности тока. Для слоя x_2-Al_2O_3 кол-во поглощенного красителя после 2 мин. не зависит от времени оксидирования и плотности тока. В присутствии x_2-Al_2O_3 x_1-Al_2O_3 не окрашивается. П. Щиголев

69375. **Обнаружение химических защитных пленок на алюминии и его сплавах.** **Раффалович, Файрстон** (Detection of chemical protective films on aluminum and aluminum alloys. Raffalovich A. J., Firestone S.), Metal Finish., 1957, **55**, № 4, 65, 67 (англ.)

Предложен метод обнаружения пленок на Al и его сплавах, полученных различными хим. способами (хроматные, фосфатные и окисные пленки), состоящий в том, что капля 2 н. $SnCl_4$ р-ра наносится на предварительно обезжиренную органич. р-рителем металлич. поверхность. В случае отсутствия искусств. пленки энергичная р-ция начинается через 1—7 сек.; в результате р-ции появляется темное пятно в течение ~20 сек. При наличии пленки р-ция начинается, по крайней мере, через 20 сек., а время до образования на месте капли черного пятна составляет ≥ 1 мин. Если «химическая» пленка на Al служила в качестве грунтовки для лакокрасочных покрытий, то в этом случае лакокрасочная пленка предварительно удаляется органич. р-рителем или механич. путем, и затем на поверхность образца наносится капля указанного р-ра. П. Щиголев

69376. **Способ определения толщины анодной пленки. Предложение А. С. Цеге, Д. А. Дмитриева и В. Ф. Лихачева.** Пром. энергетика, 1957, № 4, 19—20

Толщина анодной пленки определяется по величине пробивного напряжения. Приведена схема прибора и градуировочная кривая. Точность измерения ± 1 μ. М. Мельникова

69377. **Об анодном окислении меди и ее сплавов.** **Эднер** (Über die anodische Oxydation von Kupfer und Kupferlegierungen. Edner Hans), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1957, **48**, № 4, 157—159 (нем.)

Рассматриваются различные методы чернения поверхности Cu и ее сплавов и описан способ анодного окисления в щел. р-ре [150 *г/л* NaOH + 1 *г/л* Na_2WO_4 или $(NH_4)_2WO_4$, т-ра 80—100°, *D* = 1—0,2 *а/дм²*], дающий окисный слой толщиной до 3 μ, легко полирующийся и термостойкий до 200°. З. Соловьева

69378. **Покрытия титана способом погружения.** **Миллер, Джефрис, Прей** (Conversion coatings for titanium. Miller P. D., Jefferys R. A., Pray H. A.), Metal Progr., 1956, **69**, № 5, 61—64 (англ.)

При наличии скользящего контакта Ti с другими металлами наблюдается заедание, для предотвращения которого применяются два нижеописываемых способа обработки поверхности Ti. Наиболее удовлетворительное анодное покрытие получается в 5%-ном р-ре NaOH при т-ре 90°, *D* = 5,4 *а/дм²*, время 20 мин. Для хим. покрытия сплавов Ti разработано 3 состава (в *г/л*), дающие хорошие результаты: 1) $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 50, $KF \cdot 2H_2O$ 20, р-р HF 11,5 (50, 3 вес. %), т-ра 85°, pH р-ра 5,1—5,2, время 10 мин; 2) $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 50, $KF \cdot 2H_2O$ 20, р-р HF 26 (50,3 вес. %), т-ра 26°, pH < 1,0 время 1—2 мин; 3) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 40, $KF \cdot 2H_2O$ 18, р-р HF 16 (50,3 вес. %), т-ра 85°, pH 6,3—6,6, время 20 мин. Состав покрытия, полученного из ванны 1 (в %): фторид 39, фосфат 3, калий 25, Ti в виде комплексного соединения 17. Большое значение имеет время погружения и значение pH. Я. Лапин

69379. **Окрашивание металлов.** **Хёльтген** (Metallfärbungen. Hoeltgen Rolf), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1957, **48**, № 5, 214, 215 (нем.)

Описано окрашивание железа в различные цвета. Состав р-ра (в *г* на 1 *л* H_2O) для окрашивания в черно-коричневый цвет: NaOH 600, $NaNO_2$ 15, $NaNO_3$ 15, т-ра 140°. Для окрашивания в черный цвет: спирт 30, HNO_3 20, $FeCl_3$ 75, $CuSO_4$ 50; добавляется смачивающее в-во. Для окрашивания в голубой цвет служит расплав $NaNO_3$ при 320°. М. Мельникова

69380. **Фотометрическое определение молибдена в цинковом цианистом электролите.** **Лефтин** (The photometric determination of molybdenum in zinc cyanide plating solutions. Leftin J. P.), Plating, 1957, **44**, № 4, 380—382 (англ.)

Описан улучшенный способ фотометрич. определения, отличающийся быстротой и точностью.
З. Соловьева

69381. **Производство электролитического цинка в Австралазии.**— (Electrolytic Zinc Company of Australasia Ltd.—), Australas. Engr, 1956, 49, Dec., 98—100, 141—142 (англ.)

69382. **Раствор для электроосаждения иридия. Овенден** (An iridium plating solution. Ovenden P. J.), Nature, 1957, **179**, № 4549, 39, Prod. Finish., 1957, **10**, № 3, 62 (англ.)

Осаждение Ir на стальную проволоку производилось из электролита состава (в *г*): NH_4F 1,4, $(NH_4)_3BO_3$ 0,6, хлористый иридий 1, H_2O 100 *мл*. После добавления этанола (0,5 *мл*) р-р кипятят, пока не исчезнет запах этанола. После фильтрования к р-ру добавляют конц. NH_4OH (0,1 *мл*) и объем р-ра доводят до 100 *мл*. Т-ра комнатная, $D_к$ — 20 *ма/см²*. Анод — графит, электролизер имеет два отделения — анодное и катодное. Перед осаждением иридия сталь подвергается анодному травлению и на нее напосят Cu-подслой. Осадок — черный, хорошо сцепленный с основой, после полировки имеет темно-серый цвет.
З. Соловьева

69383. **Определение меди в никелевых растворах. Дауни** (The determination of copper in nickel solutions. Downey Thomas A.), Plating, 1957, **44**, № 4, 383—385 (англ.)

Описано применение колориметрич. метода определения Cu (с 2,9-диметил-1,10-фенантролином) для анализа Ni электролитов на содержание Cu. Показано, что обычные загрязнения Ni-электролитов (Al, Cd, Cr, Co, Fe, Pb, Mn, Zn) и органич. блескообразователи не влияют на точность метода. Точность метода при содержании Cu 1 *мг/л* $> \pm 5\%$.
З. Соловьева

69384. **Исследования гальванических ванн (для никелирования и хромирования). Гархёфер** [Untersuchung galvanischer Bäder (Nickelbäder und Chrombäder). Garhöfer W.], Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1957, **48**, № 5, 205—206 (нем.)

Описаны методы анализа электролитов: определение Ni, Cu, Zn и H_2SO_4.
М. Мельникова

69385. **Саморегулирующаяся ванна для массового хромирования деталей. Винтер** (Selbstregulierender Chromelektrolyt in Massenverchromungsanlagen. Winter Hans-Joachim), Maschinenmarkt, 1957, **63**, № 31-32, 116, 118 (нем.)

Описано применение саморегулирующейся хромовой ванны для массового хромирования мелких деталей в колоколах с автоматич. поддержанием постоянства состава электролита за счет установления хим. равновесия между солью в р-ре и на дне ванны.
З. Соловьева

69386. **Аноды для хромовой ванны. Анодный материал, его поведение и устойчивость в ваннах для блестящего и твердого хромирования. Демель** (Anoden für Chrombäder. Anodenmaterial, sein Verhalten und seine Beständigkeit in Glanz- und Hartchrombädern. Dehmel Günter), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1957, **48**, № 4, 153—156, 164 (нем.)

Рассматриваются поведение и применение в ваннах блестящего и твердого хромирования анодов из различных металлов и сплавов (Pb, сплав Pb с 10% Sn, Pb + 3 — 6% Sb).
З. Соловьева

69387. **Новый хромовый завод.**— (New chrome plant completed.—), Industr. Finish., 1957, **9**, № 106, 515 (англ.)

Описан гальванич. з-д для хромирования.
З. Соловьева

69388. **Применение ионного обмена на современном заводе гальванических покрытий.**— (Ion exchange in a modern nickel-chromium plating plant.—), Electroplat. and Metal Finish., 1957, **10**, № 4, 116—118 (англ.)

Описана обработка электролитов для хромирования, меднения и никелирования.
З. Соловьева

69389. **Окончательная обработка никеля и сплавов с высоким содержанием никеля. Спенсер** (Finishing nickel and high nickel alloys. Spencer Lester F.), Metal Finish, 1957, **55**, № 3, 50—55, 61 (англ.)

Рассматриваются различные виды механич. обработки изделий из Ni, монеля и инконеля (шлифовка, крацевание, матирование, полировка, голтовка).
С. Вячеславова

69390. **Отделка мелких деталей на предприятии фирмы Адамс Райт. Клоз** (How Adams Rite finishes small parts. Close Gilbert C.), Finish, 1956, **13**, № 10, 36—38, 56 (англ.)

Описана технология покрытия и окончательной отделки мелких скобяных изделий и фиттингов для авиастроения на одном из з-дов в Глендале (США) (способы покрытия, толщины, методы обработки поверхности после покрытия и т. п.).
Я. Лапин

69391. **Фильтрация в гальванотехнике. Штёккер** (Die Filtration in der Galvanotechnik. Stöcker Erich), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 10, 430—437 (нем.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 8914.

69392. **Применение монеля в гальванотехнике. Типман** (Monel in der Galvanotechnik. Tippmann), Metalloberfläche, 1957, **11**, № 6, 210 (нем.)

Описано применение монеля (63—72% Ni, 28—37% Cu и небольшие кол-ва Fe и Mn) для гальванич. оборудования.
М. Мельникова

69393 К. **Цветное анодирование алюминия и его сплавов (свойства, установки и применение). Масскоэ-Гро** [Anodizado y coloreado del aluminio y sus aleaciones (Propiedades, instalación y aplicaciones). 2 ed. ampl. y puesta al dia. Massuet Grau Vicente. Barcelona, Cedel, 1956, 108 p., 48,00 ptas] (исп.)

69394 К. **Практика хромирования. Дарле.** Перев. (Práctica del cromado. Darlay Andrés. Trad. Barcelona, Cedel, 1956, 84 p., 48,00 ptas) (исп.)

69395 П. **Электролит для щелочных аккумуляторных элементов. Муто** (苛性アルカリ電解液○武藤猛雄). Японск. пат. 4363, 27.06.55

К водн. р-ру KOH или NaOH добавляют силикаты щел. металлов, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и какие-либо водорастворимые соединения хлора, напр. $ZnCl_2$, и все это хорошо перемешивают. Примеры: 1) $2\,KOH + ZnCl_2 = Zn(OH)_2 + 2\,KCl$; 2) $2\,KOH + ZnO + 2\,HCl = Zn(OH)_2 + 2\,KCl + H_2O$. Использование в качестве электролита р-ров одних лишь едких щелочей хотя и дает возможность получать ток большой силы при непрерывной разрядке элементов, но при перемежающейся разрядке сила разрядного тока падает с каждым разом. Добавление же к щел. электролитам хлористых соединений хотя и не дает возможности при непрерывной разрядке получать сильный разрядный ток, но зато дает возможность усилить разрядный ток при перемежающейся разрядке. В этом случае образующиеся газы во время прекращения разряда поглощаются графитом или другими углеродистыми в-вами и тем самым тормозится образование комплексных солей, что в свою очередь задерживает в какой-то мере увеличение внутреннего сопротивления элемента и, следовательно, дает возможность использовать в полной мере мощность элемента.
З. Завьялов

69396 П. **Электролитический конденсатор с нитридом титана** (Titanium nitride electrolytic condenser)

[Standard Telephones & Cables, Ltd]. Англ. пат. 730160 18.05.55

Патентуется электролитич. конденсатор с Ti-электродом, покрытым путем обработки N_2 при 800° слоем Ti-нитрида. Ti-электрод отделен от Al-электрода слоем бумаги, пропитанной боратами триэтаноламина и гликоля. Электродный пакет запрессован в оболочку из бумаги, пропитанной стиролом. Если т-ра при образовании нитрида $\leqslant$ 800°, слой получается достаточно прочным, чтобы выдержать процесс запрессовки в оболочку. Б. Герчиков

69397 П. **Герметизация и конструкция борнов электролитических устройств. Бреннан** (Closure and terminal construction for electrolytic devices. Brennan J. B.). Англ. пат. 734863, 10.08.55

В горловину цилидрич. бачка, которая по периметру имеет желоб, вставлены два эластичных (резиновых) желобчатых кольца, прижатых к желобу горловины крышкой. Борны в виде тонких лепестков или полосок металла пропущены между этими уплотняющими кольцами и зажаты ими так, что бачок полностью герметизирован. Б. Герчиков

69398 П. **Анодное травление металлов. Грюсс** (Anodisches Maßbeizen von Metallen. Grüß Heinz) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 953757, 6.12.56

Способ анодного травления металлов отличается составом р-ра, который, кроме к-ты, содержит соль обрабатываемого металла и основной к-ты при конц-ии, в несколько раз превышающей конц-ию к-ты, или при конц-ии насыщения. В частности, для травления Fe применяются р-ры, содержащие 50 *см*³ конц. H_2SO_4 и 400 *г* $FeSO_4$ на 1 *л*. $D_к$ 0,5—5 *а/дм*². Преимущество способа заключается в равномерном и независимом от состава металла травлении и в простоте согласования скорости стравливания и скорости следующего за травлением гальванич. процесса (регулированием *D*). З. Соловьева

69399 П. **Способ электрохимической обработки металлических изделий с целью снятия поверхностных слоев. Рёйсс, Бек** (Verfahren zur elektrochemischen Behandlung von Metallkörpern zwecks Abtragens von Oberflächenschichten. Reuss Victor, Beck Richard) [Dynamisator G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 885333, 29.11.56

Процесс электрохим. травления и полирования металлич. поверхностей перед последующим покрытием отличается тем, что между процессами катодного обезжиривания в щел. р-ре и анодной обработки в кислом р-ре изделие подвергается действию переменного тока низкой частоты в кислом р-ре, после чего следует анодная обработка. Частота переменного тока ниже 100 периодов. Время обработки 0,5—5 мин. Процесс дает высокую степень очистки поверхности и пригоден для всех металлов. З. Соловьева

69400 П. **Получение фтора электролизом расплавленных солей** (Production of fluorine by the electrolysis of fused salts) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 731066, 1.06.55

Процесс получения F_2 электролизом жидкой смеси одного из фторидов K, Rb или Cs и HF отличается тем, что F_2 отводится через угольный анод, имеющий внутри полость. Поверхность угля, опущенная в электролит, работает как анод, причем скорость образования F_2 на аноде соответствует общему кол-ву F_2, способному проходить через анод. Общая пропускная способность угольного анода соответствует пределу от 0,0327 до 327 *дм*³ воздуха в 1 мин. на 1 *дм*² поверхности при толщине стенки 2,54 *см* и давлении воды 5 *см*. Верхняя часть анода изолируется цементом. Проницаемость F_2 через анод может быть увеличена путем применения угля большой проницаемости, уменьшения толщины стенок анода, увеличения гидростатич. давления на поверхность анода, применением положительного давления со стороны электролита или отрицательного давления изнутри анода. З. Соловьева

См. также: Плотности тока, потенциалы и весовые потери металлов в гальванич. элементах с акцепторами электронов H_3O^+ и O_2 68497. Электрокристаллизация Cd 68483. Электролиз расплавов CaO—SiO_2—Al_2O_3 68495. Определение Mg в катодном Ni 69131. Меркуриметрич. определение цианидов в медноцианистых ваннах 69187. Механизм: электрополировки 68487; образования хлоратов 68493. Электроокисление *о*-толуолсульфамида до имида *о*-сульфобензойной к-ты 69857. Электронный pH-метр 69229. Автоматизация процессов электропокрытий 70733. Коррозия в цехах электролиза 70600. Сточные воды гальванич. цехов 69612—69615

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

69401. **Определение линий ликвидуса при 1600 и 1700° в стабильных полях CaO·$2Al_2O_3$ и Al_2O_3 системы CaO—Al_2O_3—SiO_2. Лангенберг, Чипман** (Determination of 1600° and 1700°C. Liquidus lines in CaO·$2Al_2O_3$ and Al_2O_3 stability fields of the system CaO—Al_2O_3—SiO_2. Langenberg Frederick C., Chipman John), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 12, 432—433 (англ.)

Производилась проверка линий ликвидуса при 1600 и 1700°, определенных Ранкином и Райтом, в стабильных полях CaO·$2Al_2O_3$ и Al_2O_3 системы CaO—Al_2O_3—SiO_2. Равновесие достигалось через 8 час. при введении стержня из Al_2O_3 в расплавленный состав (при 1600 или 1700° соответственно). Равновесные составы подвергались хим. анализу по всем трем окисным компонентам. На основании эксперим. данных проведены изотермы 1600° (I), 1700° (II), пограничная кривая III между стабильными полями CaO·$2Al_2O_3$ и Al_2O_3 и определены точки пересечения I и II с линией CaO—Al_2O_3 (IV); III с I и II, а также I и II с IV. Установлено, что расположение изотермы 1700° несколько отличается от описанного ранее; по изотерме 1600° получено хорошее совпадение с литературными данными. Г. Заводная

69402. **Исследование металлокерамических материалов в системе Cr—Ti—O. Арбитер** (Preparation and evaluation of Cr-Ti-O compositions. Arbiter William), Powder Metallurgy Bull., 1956, 7, № 3-6, 65—68 (англ.)

Предварительные исследования бинарных интерметаллич. соединений в системе Cr—Ti показали на перспективность соединения Cr_2Ti, однако его жаропрочность оказалась относительно низкой. Было проведено дополнительное, рекогносцировочное исследование влияния O-содержащих добавок на свойства металлокерамич. материалов в системе Cr—Ti—O. Образцы готовили из порошковых материалов в виде Cr_2O_3, TiO_2 или TiO. Смеси порошков предварительно обжигали в среде очищ. H_2 или Ar или в вакууме 10^{-4} *мм*, измельчали до получения зерен размером в среднем ~5 μ; прямоугольные образцы 25 × 10 × 5 *мм* готовились методом горячего прессования в графитовых формах. Хим. состав варьировался в пределах (в ат.

%): Cr 15,7—92,9, Ti 3,9—47,4, O_2 2,5—40,1. Фазовый состав определяли по результатам хим. и рентгеноструктурных анализов; в зависимости от хим. состава в образцах были обнаружены в различных комбинациях и соотношениях следующие фазы: β— богатый Cr твердый р-р Cr-Ti, γ — тройное соединение Ti_3Cr_3O, ε — бинарное соединение Cr_2Ti и TiO. Даны электрофиз. характеристики образцов различных составов. Исследование показало, что некоторые составы в системе Cr—Ti—O обладают хорошей жаропрочностью, однако ввиду низкой ударной вязкости их применение в реактивных двигателях, по-видимому, неосуществимо. Поскольку проведенная работа носила поисковый характер и испытанные составы были выбраны произвольно, предполагается, что дополнительное исследование приведет к получению более многообещающих результатов. В. Злочевский

69403. **Изучение веществ, имеющих структуру ильменита. I. Физические свойства керамики из синтезированных $FeTiO_3$ и $NiTiO_3$. Исикава, Савада** (The study on substances having the ilmenite structure. I. Physical properties of synthesized $FeTiO_3$ and $NiTiO_3$ ceramics. Ishikawa Yoshikazu, Sawada Shozo), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 5, 496—501 (англ.)

Приведен синтез $NiTiO_3$ спеканием $NiO + TiO_2$ (I) и $FeTiO_3$, спеканием $Fe_2O_3 + TiO_2 + Fe$ (II). Из-за склонности к окислению синтез $FeTiO_3$ проводился в вакууме, причем получались образцы двух видов: медленно охлажд. и закаленные. Измерялись коэф. линейного расширения, электропроводность, эффект Зеебека, диэлектрич. постоянная, магнитная восприимчивость в широком температурном интервале. Найдено, что электрич. и магнитные свойства спеченного II сильно отличается от таковых **I**, а свойства закаленного **II** ближе к свойствам **I**. Отсюда ясно, что свойства **I** являются типичными для структуры ильменита. При обсуждении результатов внимание обращается на связь между структурой ильменита и ее магнитными свойствами и на механизм электропроводности. Показано, что в решетке ильменита не может быть взаимодействия спинов Fe^{+2} и Ti^{+4}, так как Ti^{+4} имеет нулевой спин, чем объясняется низкая точка Кюри и другие магнитные свойства, в противоположность α-гематиту, где спины Fe^{+3} могут взаимодействовать, приводя к спонтанному намагничиванию. Приведен механизм проводимости посредством *d*-электронов и показана роль ионов Ti^{+4} в качестве разбавителя взаимодействия *d*-электронов 2-валентных металлов (в случае $NiTiO_3$ — полное разбавление). Г. Заводная

69404. **Применимость метода вычисления площадей пиков для количественного дифференциального термического анализа. Жослен-де-Йонг** (Verification of use of peak area for quantitative differential thermal analysis. Josselin de Jong G. de), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, **40**, № 2, 42—49 (англ.)

Для колич. интерпретации диаграмм дифференциального термич. анализа путем измерения площадей пиков необходимо вводить фактор калибровки применяемой аппаратуры. Ф-лы Берсма позволяют вычислять этот фактор, учитывая наиболее важные причины ошибок: изменчивость распределения тепла в образцах и потери тепла через спай термопары. Автор проверил экспериментально эти ф-лы при помощи в-в с известными теплотами р-ций. Измерялась величина площадей пиков цилиндрич. образцов разных диаметров и высот: наибольший пик соответствовал образцу 11 *мм* диам. и 10 *мм* высоты. Оптимальное отношение радиуса спая к радиусу образца 0,2. Потери тепла через спай термопары способны уменьшить в 5 раз площадь пиков. Последняя определяется не столь общим кол-вом в-ва, как плотностью образца вблизи спая. Необходимо, чтобы объем и плотность образца оставались постоянными. Нужно смешивать испытуемое в-во с инертным, чтобы приблизить теплопроводность и плотность упаковки образца к таковым инертного в-ва и избежать влияния усадки, спекания или плавления. А. Говоров

69405. **Некоторые методы дисперсионного анализа для оценки тонины керамических исходных материалов. Джонсон** (Some sedimentation methods of assessing fineness of ceramic raw materials. Johnson R.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, **55**, № 4, 237—266 (англ.)

Описаны методы дисперсионного анализа. Недостатком пипеточного метода Андреазена является его зависимость от частоты отбора проб и от конструкции прибора, в связи с чем этот метод не может применяться в качестве арбитражного. Метод, основанный на светопоглощении, позволяет быстро производить сравнение дисперсности разных образцов, однако получаемые результаты неточны и метод неприемлем для определения зернового состава. Поплавковые приборы наиболее широко применяются, по-видимому, в пром-сти глиняных изделий; в Британской ассоциации керамических исследований (БАКИ) успешно применяется метод, основанный на замере уровня погружения в исследуемую суспензию тарированных стеклянных шариков, наполненных Fe-порошком, и этот метод дает сходящиеся показания с поплавковыми приборами. Седиментометрич. взвешивание применяется в центробежном методе БАКИ для определения зернового состава тонких материалов; метод гравитационной седиментации, хотя и является несложным, однако существуют более удобные и быстрые методы. Косвенный гидростатич. метод недостаточно удобен и неточен; прямой гидростатич. метод более удобен, но не дает стабильных результатов. В. Злочевский

69406. **Развитие неоднородных потоков в условиях электроосмоса в насыщенных глинистых минералах. Роллинс** (The development of non-homogeneous flow condition durin electro-osmosis in a saturated clay mineral. Rollins Ralph L.), Highway Res. Board. Proc. 35. Washington, 1956, 686—692 (англ.)

69407. **Разделение сыпучих материалов на фракции в воздушном потоке. Шубле** (Kristalle- und Kornklassierungen auf strömungstechnischem Wege. Schuble K.), Keram. Z., 1956, **8**, № 11, 557—558; Pharmaz. Ind., 1957, **19**, № 1, 28—30 (нем.)

Описание промышленного воздушного сепаратора для разделения сыпучих материалов на фракции 0—3 *мм* и 3—6 *мм*. Вполне удовлетворительные результаты были получены при фракционировании кварца, песка и т. п. Л. Плотников

69408. **О значении глинистых субстанций и глин для естественных и технических наук. Лангер-Кужнярова** (O znaczeniu iłow i glin dla nauk przyrodniczych i technicznych. Langier-Kuźniarowa Anna), Przegl. geol., 1957, **5**, № 3, 102—105 (польск.)

Поставлен вопрос о необходимости более детального изучения для естественных наук в пром-сти ПНР глинистых субстанций, пластичных и тощих глин. К пластич. мелкозернистым автор относит породы с размеров зерен > 0,05 *мм*, к пелитам — водопроницаемые глины, килы, с размером частиц 0,05—0,005 *мм*, а к глинистой субстанции — породы с частицами < 0,005 *мм*. Дана краткая характеристика указанных 3 групп пород, перечислены глинистые минералы и важнейшие области использования дисперсных глинистых пород (напр., для получения Al_2O_3, вместо использования для этой цели дефицитных бокситов). С. Глебов

69409. **Бентонитовые глины Каракалпакии и Восточного Приаралья.** Сагунов В. Г., Изв АН КазССР. Сер. геол., 1956, № 25, 48—56 (рез. каз.)
Приведены свойства поглощающих монтмориллонитовых бентонитовых глин состава (в %): SiO_2 50—89, Fe_2O_3 1,5—2,0, Al_2O_3 15—24, CaO 0,75—3, MgO 1,8—4, SO_3 0,3—3, $Na_2O + K_2O$ 3; п. п. п. ~10, залегающих на значительной площади в районе р. Аму-Дарьи. Эти глины можно использовать также для очистки и осветления нефтепродуктов для рафинирования масел и как наполнитель в резиновой и бумажной пром-сти. Л. Плотников

См. также: Образование кристаллич. алюмосиликатов 68538

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

69410. **Библиографическая классификация по керамической промышленности (комментарии). Альм, Лапужад** (Classification bibliographique pour l'industrie céramique. (Commentaires). Halm L., m-lle, Lapoujade P., m-me), Ind. céram., 1957, № 484, 73—78 (франц.)
Излагается разработанная технич. и научной комиссией Федерации производства огнеупорных изделий во Франции новая система классификации керамич. библиографии, доложенная Международному керамическому конгрессу в сентябре 1956 г. в Вене. С. Туманов

69411. **Определение количества пластичных и отощающих материалов в керамических массах. Гамбург С. С.**, Стекло и керамика, 1957, № 3, 27—28
Для данной массы п. п. п. пропорциональны содержанию в ней пластичных материалов. За основу принимаются расчетные п. п. п. данной массы, которые соответствуют заданному кол-ву пластичных. С ними сравниваются действительные п. п. п. массы, соответствующие действительному содержанию в ней пластичных. Отощающие получаются по разности от 100%. Г. Масленникова

69412. **Зависимость электрического напряжения высоковольтного фарфора от его пористости. Моргенштерн** (Die elektrische Beanspruchung von Hochspannungsporzellan unter Berücksichtigung der Poren im Isolierstoff. Morgenstern Gerhard), Silikattechnik, 1957, 8, № 1, 7—10, 23 (нем.; рез. англ., русск.)
Рассматривается механизм возникновения разрядов в порах высоковольтного фарфора, приводящих к пробою изоляции и являющихся причиной повреждения линий передачи. Показано, что особо важную роль в этом механизме играют процессы, протекающие в порах фарфора. Поэтому тщательная проверка пористости изоляторов (напр., с помощью ультразвука) в связи с увеличением напряжений на линиях передачи приобретает все большее значение Г. Масленникова

69413. **Изготовление монолитных фарфоровых изоляторов на 220 *кв*. Шнейдер** (Die Herstellung einteiliger großer Porzellan-Körper bis 220 kV. Schneider W.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 7, 151—152 (нем.)
Для изготовления полых крупногабаритных изоляторов предлагается новый метод оформления полуфабриката — вытяжка цельнотянутых цилиндрич. заготовок с помощью вертикального вакуум-пресса и последующая обточка этих заготовок. Этим методом изготовлены в полуфабрикате фарфоровые изоляторы на 220 *кв* (размеры полуфабриката: длина 2,95 *м*, внутренний диам. 530 *мм*, наружный 880 *мм*). Новый метод оформления изоляторов позволяет получать более качеств. изоляторы и дает возможность механизировать и рационализировать производственный процесс. Г. Масленникова

69414. **Старение диэлектрических свойств поликристаллического титаната бария. Плеснер** (Ageing of the dielectric properties of barium titanate ceramics. Plessner K. W.), Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 12, 1261—1268 (англ.)
Исследовано изменение в зависимости от времени (t) диэлектрич. проницаемости (ε) и фактора потерь ($\mathrm{tg}\,\delta$) титаната Ba и некоторых его твердых р-ров. Показано, что оба свойства уменьшаются линейно с $\log t$, при этом явление старения выражается более четко у состава (90% $BaTiO_3$ + 10% $SrTiO_3$) + 0,5% MgF_2, чем у чистого $BaTiO_3$. Приведены частотные характеристики $\mathrm{tg}\,\delta$ до и после старения. Предложена теория, постулирующая, что как ε, так и $\mathrm{tg}\,\delta$ находятся в большой зависимости от смещения доменных стенок и что доменные стенки, вследствие термич. обработки образца, постепенно смещаются в более устойчивые и менее поляризуемые состояния. А. Черепанов

69415. **Опыт производства санитарной керамики за границей. Томан** (Zkušenosti z výroby zdravotní keramiky v zahraničí. Toman Antonín), Sklář a keramik, 1957, 7, № 2, 46—47 (чешск.)
Описано произ-во санитарной керамики на 2 з-дах Швейцарии. С. Глебов

69416. **Кристаллизация расплава золы кукерсита. Кийлер М. А.** ЭстССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1956, 5, № 4, 267—275 (рез. эст., англ.)
Выяснилась возможность применения расплавленной сланцевой золы для каменного литья. Образцы золы нагревались в платиновых тиглях при т-рах от 1260 до 1100° и выдерживались от 20 мин. до 2 час. Петрографич. исследование показало, что кристаллизация расплава начинается при 1255°, причем сначала выделяются кристаллы мелилита. При 1200° появляются псевдоволластонит и волластонит. Закалка образцов при 1210° вызывает образование скелетных форм кристаллов мелилита. Наиболее интенсивная кристаллизация расплавов происходит в интервале т-р 1100—1150°. Добавка к расплаву 1% хромитового порошка снижает т-ру отжига на 80—100°. Хим. стойкость закристаллизованного сланцевого камня очень низкая (~80% по ГОСТ 473-53). Повышение хим. стойкости достигается путем плавки более кислой смеси (напр., 70% золы кукерсита и 30% диктионемового сланца); при кристаллизации этого расплава получается материал с кислотостойкостью 93%. Эти расплавы кристаллизуются медленно. Л. Плотников

69417. **Ферриты и их промышленное применение. Каэн** (Les ferrites, leurs applications industrielles. Cahen L.), Techn. mod., 1957, 49, № 1, 9—14 (франц.)
Обзор. Б. Сомин

69418. **Сорбционное увлажнение некоторых местных неорганических строительных материалов. Полозова Л. Г.**, Изв. АН ЭстССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1956, 5, № 4, 255—266 (рез. эст., нем.)
Описан процесс сорбции водяного пара капиллярно-пористыми кол. сорбентами. Приведена схема и описание установки для определения равновесной влажности материалов динамич. методом. Изложены гипотезы, объясняющие явление сорбционного гистерезиса. В циклах сорбции — десорбции испытывался пенобетон, изготовленный на сланцезольных вяжущих в-вах. Дан расчет изотерм сорбция — десорбция для различных т-р по одной изотерме на основании теории Поляни. Установлено, что сорбционное увлажнение сланце-

зольных и известково-песчаных строительных материалов мало меняется в зависимости от т-ры.
Л. Плотников

69419. **Применение декарбонизации углекислого бария при изучении процессов формирования черепка кирпича. Соколов Я. А.** В сб.: 15-я научн. конференция Ленингр. инж.-строит. ин-та, Л., 1957, 467—468

За изменениями минералогич. состава, происходящими в керамич. массе во время ее обжига, можно проследить по связыванию специально введенного в состав массы плавня, напр. $BaCO_3$. При этом выделение CO_2 может служить критерием связывания BaO глиной.
Т. Ряховская

69420. **Эффективное средство повышения качества кирпича. Сергеев Г.,** Строит. материалы, 1956, № 12, 27—28

На основании результатов эксперим. работ, проведенных на 4 з-дах, рекомендуются мероприятия по устранению свилеватой структуры кирпича при формовке на вакуум-прессе. Разработана методика определения коэф. структурности изделий, позволяющая любой заводской лаборатории в короткие сроки установить оптимальную шихту. Коэф. структурности является отношение миним. прочности на разрыв сырца к максим. Для достижения коэф. структурности, близкого к 1, предлагается соблюдать следующие условия. Глубину разрежения в вакуум-камере держать $\geqslant$ 680—700 *мм* рт. ст., подавать в вакуум-камеру возможно меньшие куски глины и пользоваться отощителем с миним. кол-вом зерен размером $< 0{,}5$ *мм*. Приведены таблицы зависимости коэф. структурности от величины вакуума и кол-ва отощающего материала. Д. Шапиро

69421. **Результаты испытания ползучести (крипа) насадочного кирпича для воздухонагревателей. Барон** (Résultats d'essais de fluage sur ruchages d'appareils Cowpers. Baron J.), Silicates industr., 1956, 21, № 10, 397—404. Discuss. 404 (франц.)

Исследована ползучесть (П) при сжатии 3 марок шамотного насадочного кирпича (H1, H2, H3). H1 и H2 были изготовлены методом пластичного формования, H3 — полусухого прессования. Содержание Al_2O_3 (у H1, H2 и H3 соответственно): 39,9, 33,6, 41,8; кажущаяся пористость: 30, 26,3, 19%; огнеупорность: 1720, 1690, 1720°; газопроницаемость: 0,11—0,15, 0,04—0,14, 0,010—0,020 ед. CGS; т-ра 0,5%-ного сжатия 1270, 1235, 1435°. П определяли на видоизмененном приборе для определения деформации под нагрузкой при 1150, 1200 и 1250° для H1 и H2 и при 1250, 1300 и 1350 для H3, под нагрузками 0,5, 1 и 2 *кг/см*²; точность поддержания т-ры ±1°. Размеры образцов диам. 34, высота 50 *мм*, длительность испытания 50—100 час. При 1250° деформация под нагрузкой 2 *кг/см*² через 50 час. у H1, H2, H3 составляла соответственно 3,56, 2,34 и 0,22%. Эти данные показывают, что ползучесть H1 больше, чем у H2, несмотря на более высокую огнеупорность и повышенное содержание Al_2O_3 у H1. Это явление объяснено повышенной пористостью H1. Незначительная П H3 также объясняется малой пористостью и высокой степенью однородности образца, что характеризуется малым разбросом значений газопроницаемости. Испытание материала на П при сжатии обеспечивает получение в лабор. условиях данных, наиболее полно характеризующих эксплуатационные свойства огнеупоров. Структура, пористость и газопроницаемость влияют на П в большей степени, чем огнеупорность. Результаты испытаний подтвердили, что П шамотных огнеупоров подчиняется ур-нию: $\Delta = A \cdot Z^a \cdot P^b \cdot e^{cT}$, где Z — время, P — нагрузка, T — абс. т-ра, A, a, b, c — константы материала.
В. Злочевский

69422. **Опыт перевода кольцевой печи и камерной сушилки на совмещенную работу по принципу единого теплового потока. Дмитрович А. Д.,** Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов М-ва пром-сти строит. материалов БССР, 1957, № 5, 154—177

Приведены теплотехнич. испытания кольцевой печи и камерной сушилки на Могилевском кирпичном з-де. Описана методика испытаний. Представлены схемы расположения газовых каналов, графики обжига и тепловые балансы печи и сушилки до и после перевода участка на единый тепловой поток. В результате проведенных исследований доказана целесообразность совместной работы печи и сушилки. В результате этого достигается более равномерный обжиг, снижается брак, сокращаются сроки сушки (на 23%) и сроки обжига (на 34%) и расход топлива снижается на 30—40%. Отпадает необходимость в сооружении спец. подтопков для получения агента сушки, в связи с чем сокращается рабочая сила, упрощается схема каналов и создаются более благоприятные санитарно-гигиенич. условия труда при садке и выгрузке. Библ. 10 назв.
Д. Шапиро

69423. **Рациональные садки кирпича для туннельных печей. Дмитрович А. Д.,** Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов М-ва пром-сти строит. материалов БССР, 1957, № 5, 24—40

Обзор по вопросу интенсификации обжига кирпича. Для достижения более совершенных процессов внешнего и внутреннего теплообмена проверены различные типы садок при обжиге кирпича в туннельных печах, из которых отобраны наиболее рациональные. Дается метод расчета конструкции садки при наличии температурных расслоений газового потока по сечению обжигательного канала печи. Библ. 14 назв. Д. Шапиро

69424. **Организация труда при работе кольцевых печей на двух огнях. Горянинов И.,** Строит. материалы, 1957, № 4, 32—33

Описывается режим работы на двух огнях 4 кольцевых печей Черемушкинского кирпичного з-да (20- и 26-камерных), позволивших получить средний съем с 1 *м*³ обжигательного канала в 2620 шт. кирпичей в месяц. Указываются основные мероприятия, обеспечивающие высокий съем (на каждый огонь один обжигальщик, садку ведут два садчика, используя электрооткатку с помощью передаточной тележки и карусельные вагонетки, точное соблюдение режима, садка — сплошной «елкой», плотностью 190—200 шт. кирпича на 1 *м*³ печного объема, равномерность подачи сырца и выгрузки кирпича, которая осуществляется применением поддонов и тележки Ширкова). Для точного соблюдения режима обжига в цеховом журнале регистрируются подробные сведения, система зарплаты предусматривает заинтересованность обслуживающего персонала как в кол-ве, так и качестве продукции. В глину добавляют опилки в кол-ве 20—25 об.% и подмосковного угля или котельного шлака 1,5—3% в зависимости от рода изделия (стандартный кирпич, дырчатый, керамблоки).
М. Степаненко

69425. **Определение условий обжига средневековых печных изразцов по найденным образцам. Дума** (Középkori kályhacsempe égetési körülményeinek utólagos meghatározása. Duma György), Építőanyag, 1956, 8, № 9, 344—349 (венг.)

При подготовительных работах по восстановлению дворца на Вархеде (Будапеште) были найдены печные изразцы XV века. Были произведены опыты по определению состава черепка и покрывающей его глазури. Для установления т-ры и продолжительности обжига глазури было использовано явление образования при обжиге промежуточного слоя вследствие взаимодействия глазури керамич. черепка. На очищ. и отшлифованную поверхность старого изразца наносился слой глазури, снятый предварительно с изразцов, и производился обжиг. Другой изразец покрывался обычной

современной гончарной глазурью. В обоих случаях оптимальная т-ра обжига 800°. При этой т-ре начинается взаимодействие глазури с черепком и образование промежуточного слоя, которое достигает полной меры при обжиге при той же т-ре в течение 4 час. Наряду с этим в течение 1 часа производился обжиг старого глазурованного изразца. Промежуточный слой имел тот же характер и цвет. Таким образом на образование промежуточного слоя влияет только продолжительность обжига. В XV веке обжиг глазури производился при 800° в течение 2,5—3 час.; обжиг черепка производился при т-ре ~960°. С. Типольт

69426. **Установка и пуск в ход автоматической энергетической группы на одном заводе огнеупоров. Ардуэн** (Installation et mise en route d'un groupe de secours entièrement automatique dans une usine de produits réfractaires. Ardouin J.), Silicates industr., 1957, 22, № 3, 145—150 (франц.)

С целью предохранения оборудования особенно горелок туннельной печи в случае перерывов в подаче электроэнергии на одном з-де огнеупоров была сконструирована аварийная энергетич. группа. Группа состоит из аккумуляторной батареи и автоматич. электрич. пускового механизма, который включает в действие двигатель дизеля с электрич. генератором, подачу охлаждающей воды, подогрев мазута и прочие устройства за время ≤30 сек. после включения. В случае несрабатывания пускателя предусмотрены 2 реле времени, которые автоматич. включают другие пускатели. Установка безотказно работает в течение 2 лет. Приведены электрич. схема устройства и распределительного щита. А. Говоров

69427. **Об унифицировании размеров капселей. Василев** (Върху унифициране размерите на капселите. Василев П.), Лека промишленост, 1957, 6, № 1, 14—18 (болг.)

Для увеличения срока службы капселей, снижения их веса и более полной загрузки печи предлагается: уменьшить размеры капселей, изменить их конфигурацию, скругляя острые углы и ребра. Это значительно снижает себестоимость фарфоровых изделий. В. Рыжиков

69428. **Свойства нагревателей из карбида кремния и их применение в технике. Бюхлер** (Die Eigenschaften von Glühstäben aus Siliziumkarbid und ihre Anwendung in der Technik. Büchler H.), Elektrizitätsverwertung, 1957, 31, № 12, 332—337 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны свойства и области применения карбидных нагревателей (КН), получивших широкое применение в технике электронагрева. Рабочая т-ра печей с КН 1000—1450°, кратковременно до 1550°. Срок службы КН (1000—10 000, в отдельных случаях до 18 000 час.) обусловлен скоростью их старения, т. е. повышения электросопротивления вследствие окисления SiC в службе. Свойства КН: об. в. 3,2—3,3 *г/см³*, твердость 9,5—9,7, уд. электрич. сопротивление 1000—5000 *ом мм²/м*; CO, N_2, H_2 почти не действуют на КН, CO_2 действует лишь при очень высокой т-ре. Воздух начинает окислять КН > 850°, O_2 более активен. Пары и расплавы щелочей, сульфитов, сульфидов, боратов, многих солей, перегретый водяной пар, расплавленные металлы разрушают КН. Электрич. сопротивление КН в холодном состоянии выше, чем в нагретом. Разница между начальным и максим. током может достигать 40—60%, между максим. и номинальным 20%. При разогреве от 750 до 1450° и выше электросопротивление снова повышается и КН автоматич. регулируют потребляемую мощность. Старение КН ускоряется с повышением т-ры. Практич. пределом службы КН является увеличение их электросопротивления в 4 раза, после чего наступает перегорание. Полное использование КН требует резерва напряжения в трансформаторах. По способу оформления концов различают 3 типа КН: 1) состоящие из 3 ч.: собственно нагревателя и 2 керамич. контактов с низким электросопротивлением; срок службы последних > в 2—5 раз, чем нагревателя; 2) с муфтами на концах (силитовые) с приваренными низкоомными керамич. контактными выводами. А. Новиков

69429. **Повышение производительности ленточного пресса КРОК-3 (Первого заводского выпуска). Скрыльников С. П.,** Новая техн. и передов. опыт в стр-ве, 1957, № 3, 17—18

Для повышения производительности пресса КРОК-3 первого выпуска более чем в два раза рекомендуется его реконструкция (замена в цилиндрич. части пресса прерывного шнека непрерывным и приварка полос на внутреннюю рубашку конич. части цилиндра). Скорость вращения шнекового вала увеличивается до 24—27 об/мин. при потребляемой мощности 38—40 *квт*. Приведены чертежи реконструкции. Д. Шапиро

69430. **Новый вакуум-пресс для изготовления электрофарфоровых изделий. Коган З. Б.,** Строит. и дор. машиностр., 1957, № 2, 12—13

Описываются основные узлы вакуум-пресса СМ-241, предназначенного для изготовления полых труб-заготовок изоляторов из фарфоровой массы пониженной влажности (17—19%). Средняя производительность пресса 8 *т* фарфоровой массы в 1 час. Потребляемая мощность 55 *квт*. Устойчивый и постоянный вакуум составляет 96—97%. Вакуум-пресс СМ-241 успешно эксплуатируется на одном из изоляторных з-дов, где на нем формуются заготовки диам. 810—500 *мм*, длиной 1700 *мм* и диам. 520—300 *мм*, длиной 1000 *мм*. Г. Масленникова

69431. **Ленточный вакуум-пресс для лабораторий керамических заводов. Пршибыл** (Šnekový vakuový lis pro laboratoře keramických záyodů. Přibyl Miroslav), Sklář a keramik, 1957, 7, № 1, 19 (чешск.)

Описан сконструированный и пущенный в произ-во в Чехословакии ленточный вакуум-пресс: внутренний диаметр кожуха шнека 110 *мм*, число оборотов (регулируется) 8—32 в мин., производительность пресса 100—200 *кг* массы в час, потребляемая мощность 3 *кв*, максим. разрежение 720 *мм* рт. ст. Пресс снабжен собственным вакуум-насосом. С. Глебов

69432. **Оценка работы сушильных установок. Рамбаузек** (Die Beurteilung von Trockenanlagen. Rambausek Leo), Silikattechnik, 1957, 8, № 3, 107—108 (нем.; рез. русск., англ.)

Указывается на влияние теплоизлучения, свойств сырья, теплопроводности материала на интенсификацию и экономичность сушки. Сопоставлением расчетных данных при эксплуатации сушильных камер (СК) с подводом горячего воздуха сверху или снизу при нижнем отводе отработанного воздуха и сушильных установок, у которых для подогрева воздуха используется пар и горячая вода, доказано преимущество вторых. Для уменьшения теплопотерь при использовании СК с подводом горячего воздуха рекомендуется (если позволяют физ. свойства сырья) повышать т-ру входящего воздуха. Для изделий грубой керамики, где может быть использовано для сушки тепло от остывающей после обжига продукции, остаются незаменимыми в теплотехнич. отношении СК с подводом горячего воздуха. Д. Шапиро

69433. **Выравнивание температуры в туннельных печах. Мир** (Temperaturausgleich in Tunnelöfen. Miehr Wilhelm), Keram. Z., 1956, 8, № 12, 612—614 (нем.)

Описаны конструктивные мероприятия по устранению температурного перепада главным образом в зонах предварительного нагревания и обжига туннельных печей различных конструкций. Е. Глинзич

69434. Теплоизоляция в конструкции современных печей. Туайн (Heat insulation in modern furnace design. Twine J. K.), Light Metals, 1957, 20, № 228, 95 (англ.)

Отмечены роль и значение теплоизоляции в конструкциях печей и приведены данные о свойствах легковесных шамотных огнеупоров, диатомитового кирпича и асбестовых плит. В. Злочевский

69435. Электротермия в промышленности. Зоргенихт (Elektrowärme in der Industrie. Sorgenicht Wilhelm), Industriekurier. Wochenausg. Techn. und Forsch., 1957, 10, № 9, 112—113 (нем.)

Описаны различные промышленные электрич. печи (сопротивления, индукционные, высокочастотные). Приведены примеры современных туннельных и кольцевых (с вращающимся подом) печей для обжига керамич. изделий с т-рой обжига: до 1250° с металлическими и до 1500° с силитовыми нагревательными элементами, а также автоматизированных отжигательных туннельных печей для телевизионных трубок с высокочастотным обогревом. М. Степаненко

69436 П. Способ изготовления силикатов щелочно-земельных металлов и продуктов из них (Procédé de production de silicates alcalino-terreux et produits en résultant) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1116833, 14.05.56

Патентуется способ изготовления силикатов щел.-зем. металлов, частицы которых имеют размер 300 А и менее, а уд. поверхность 89 *м²/г* и более. Способ изготовления заключается во взаимодействии при перемешивании р-ра силиката щел. металла с р-рами хлоридов щел.-зем. металлов. Р-ция должна протекать возможно быстрее. Для ее осуществления предлагается использовать оборудование типа кол. мельницы или мешалки, вращающаяся часть которой делает большое число оборотов и придает продуктам р-ции повышенную тангенциальную скорость. И. Смирнова

69437 П. Способ измерения роста или усадки огнеупорных изделий в обжиге. Отто (Verfahren zum Messen der beim Brennen von feuerfesten Steinen eintretenden Längenänderungen. Otto Karl-Viktor) [Dr. C. Otto & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 945191, 5.07.56

При изготовлении огнеупорных изделий (преимущественно динаса) предложено выпрессовывать на верхней их поверхности на точно заданном расстоянии (200—300 *мм*) два конусообразных углубления. Измерение расстояния между нанесенными отметками после обжига изделий при помощи циркуля с нониусом дает точный отсчет изменения размеров изделий в обжиге. Т. Ряховская

См. также: Конференция по полупроводникам 68272

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

69438. Стекла в системе $Al_2O_3 - B_2O_3 - P_2O_5$. Кумар (Glasses in the system $Al_2O_3 - B_2O_3 - P_2O_5$. Kumar S.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1956, 3, № 4, 183—187 (англ.)

Стекла (С) сплавлялись из х. ч. материалов: ортофосфата борной к-ты, фосфорной к-ты и фосфата аммония; при высоком содержании P_2O_5 вместо ортофосфата применяли метафосфат. Шихта подвергалась 24-часовому помолу в шаровой мельнице; затем фриттовалась в фарфоровых тиглях при медленном нагреве до 100° с выдержкой при этой т-ре в течение 10 час. Спекшаяся масса размалывалась и перемешивалась в шаровой мельнице в течение 4 час., после чего плавилась в фарфоровых тиглях при т-рах до 1400° и 1500°. С отжигались при 600°. Получены С, содержащие (в мол.%): P_2O_5 34—61, B_2O_3 45—15, Al_2O_3 16—22. С, содержащие $Al_2O_3 > 22$ мол.%, не удалось сварить при т-ре 1600°. С, содержащие $> 45,0$ мол.% B_2O_3, обладают большой склонностью к растекловыванию и весьма легкоплавки. Повышение содержания P_2O_5 выше указанного невозможно из-за его летучести при высоких т-рах. С бесцветны и гомогенны, плотность С составляет 2,4147—2,6011; показатель преломления n_D 1,4990—1,5340. Была вычислена мол. рефракция B^{3+}, P^{5+}, Si^{4+}, Al^{3+} и кислорода (R_0). Установлено, что ионная рефракция кислорода в С мало влияет на уплотнение решетки С. При замещении P^{5+} на $B^{3+} - R_0$ сравнительно мало изменяется, а P^{5+} и B^{3+} на $Al^{3+} - R_0$ незначительно уменьшается. В С, содержащих > 40 мол.% B_2O_3, величина R_0 незначительна, что, возможно, обусловлено образованием $(BO_3)^{3-}$ вместо $(BO_4)^{4-}$. А. Полинковская

69439. О взаимодействии расплавленных борнобариевого и борнонатриевого стекол с сернистым газом. Славянский В. Т., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 9, 2046—2050

Изучалось взаимодействие с борнобариевым и борнонатриевым стеклами сернистого газа, барботируемого через расплав при т-рах от 870 до 1290°. Опыты проводились при постоянной т-ре в лабор. печи с Pt-нагревателем, при конц-ии SO_2 в печи 15—20 об.%. Установлено, что в присутствии воздуха SO_2 активно поглощался обоими стеклами с образованием сульфатов Ba и Na. Кривая содержания SO_3 в борнобариевом стекле показывает максимум при 1200° независимо от продолжительности опыта; из этого следует, что при т-рах $> 1200°$ $BaSO_4$ в стекле разлагается. При длительном (~ 2 час.) пропускании SO_4 через стекло состава $Na_2O \cdot 3{,}7B_2O_3$ при 975° выделяется вторая жидкая фаза — Na_2SO_4. Сульфат Na, растворенный в борном стекле, при т-рах опыта не подвергается термич. разложению, но растворимость его понижается по мере повышения т-ры. В. Полляк

69440. Причины образования сульфатных камней в стекле. Панасюк В. И., Легкая пром-сть, 1956, № 11, 21—23

Анализируются возможные причины образования сульфатных камней («щел. пузырей») в стеклянных изделиях, вырабатываемых механизированным способом, при фидерном питании стеклоформующих машин. Установлено, что основным источником названного порока является испарение сульфата Na при т-ре $> 1400°$, занесение паров Na_2SO_4 в фидер, их конденсация на холодных поверхностях, отрыв и падение конденсата Na_2SO_4 и его расплавление на зеркале стекломассы с образованием «фидерного щелока». Другим источником «щелока» является взаимодействие между SO_2 и O_2 дымовых газов и ионами Na в поверхностном слое стекла. «Щелок» увлекается плунжером в каплю стекла и затвердевает, образуя сульфатные «камни». Для предотвращения этого порока рекомендуется поддерживать в газовом пространстве печи и фидера нейтр. давление, регулярно очищать поверхности патрона плунжера, кух и трубы фидера от налетов сульфата, обеспечивать в фидере постоянную т-ру $\leqslant 1100°$ и не допускать образования «щелока» в печи и повышения уровня стекломассы сверх нормального. Библ. 6 назв. В. Полляк

69441. Подготовка и дозировка сырьевых материалов в стекольной промышленности. Табари (La manutention et le dosage des matières premières dans

l'industrie du verre. Tabary M.), Manutention, 1956, № 31, 141—146 (франц.)

Описываются принципиальные схемы механизированных составных цехов стекольных з-дов Франции. Перечисляется оборудование, наиболее часто применяющееся для транспортировки материалов и шихты, и приводятся рекомендации по выбору типов питателей (вибрационных) и автоматич. весов. Описывается последовательность операций по автоматич. отвешиванию материалов и их подаче в смеситель. Из различных способов транспортировки готовой шихты к печи рекомендуется подача с помощью ленточного транспортера, вызывающая наименьшее расслаивание. В. Полляк

69442. Чешские фонолиты и их применение в производстве стекла. Кукла (Fonolity czeskie i ich zastosowanie do wyrobu szkła. Kukla Jiří), Przegl. geol., 1957, 5, № 3, 111—117 (польск.)

Месторождения фонолитов (Ф) сосредоточены в Среднегорье Чехии, запасы их составляют много млрд. *т*. Приводятся данные о минералогич. и хим. составе и генезисе месторождений. Они используются как дорожный щебень, как калийные удобрения (лейцитовые Ф) и в произ-ве бутылочного стекла. Последнее выгодно вследствие высокой щелочности Ф и низкого содержания железа (2,5—3% Fe_2O_3). Высокое содержание глинозема в Ф (20—21%) способствует повышению вязкости стекла. Т-ра плавления Ф 1150°. В бутылочное стекло вводят до 50% Ф, в оконное 6%. Польша обладает 1 месторождением Ф (Ясна Гура), по свойствам близкого к чешским, но содержащего меньше щелочей и больше Fe. Е. Стефановский

69443. Новый завод по переработке песка фирмы Оуэнс-Иллинойс в шт. Калифорния.— (Historic California area site of new silica plant of Owens-Illinois.—), Pit and Quarry, 1956, 49, № 5, 130—132 (англ.)

Описан технологический процесс. Б. Левман

69444. Новый метод оценки водоустойчивости стекла. Черкесов А. И., Акчурина Г. С., Тр. Астрахан. техн. ин-та рыбн. пром-сти и х-ва, 1956, вып. 3, 75—79

Ускоренный метод определения водоустойчивости стекла (С) путем обработки стеклянного порошка насыщ. р-ром гексанитрогидразобензола пригоден для качеств. и колич. оценки С. Колич. определение состоит в том, что после 5 мин. взбалтывания и 10 мин. отстаивания отбирают 5—8 *мл* водн. окрашенного р-ра и определяют его светопоглощение на фотометре. Отклонения при параллельных пробах незначительны. Для испытания С можно брать любую навеску и характеризовать его качество граммовой экстинкцией. Последняя составляет для кварцевого С 0,68, для оконного 6,09. Экстинкцию можно определять и на обычном колориметре. Продолжительность определения водоустойчивости С описанным методом составляет 10—15 мин. А. Полинковская

69445. Ограниченность концепции фиктивной температуры. Ритленд (Limitations of the fictive temperature concept. Ritland H. N.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 12, 403—406 (англ.)

Для проверки справедливости концепции «фиктивная т-ра», характеризующей влияние термич. обработки стекла на его свойства, были проведены опыты по изучению влияния термич. прошлого стекла на электрич. сопротивление, линейное расширение и некоторые другие свойства. Изучалось поведение стекла боросиликатного типа с верхней т-рой отжига 555° и т-рой образования нити 528°. Были применены два типа отжига: а) выдерживание при постоянной т-ре в области трансформации до установления равновесия и последующее быстрое охлаждение до комнатной т-ры и б) переход через область трансформации и дальнейшее охлаждение с постоянной скоростью. Образцы имели форму цилиндрич. стержней длиной 5 *см* и диам. 4,8 *мм* для определения электрич. сопротивления и вдвое бо́льшую длину для определения термич. расширения. Полученные данные показывают, что концепция «фиктивной т-ры» имеет ограниченное значение. Сравнение образцов, отожженных при различных скоростях охлаждения, с образцами, отожженными при постоянной т-ре, указывает на то, что единый параметр («фиктивная т-ра») не является специфичным для всех физ. свойств. Для данной плотности изменение физических свойств с изменением термич. прошлого такого же порядка, как изменение плотности с изменением типа тепловой обработки. Н. Павлушкин

69446. Релаксация напряжений в стекле. Апати (Feszültségenyhülés az üvegben. Apáti Attila), Építőanyag, 1956, 8, № 10, 375—385 (венг.)

На основании проведенных измерений автор делает вывод, что ур-ние Максвелла не совпадает с результатами практич. измерений. Для первоначального периода, когда еще имеются значительные структурные изменения, хорошие результаты получаются по эмпирич. ф-ле: $P = 10^3/(at^k + b) = 10^3/(a\sqrt[n]{t}+b)$, где a и b — константы. Эмпирич. ф-ла Адамса — Виллиамсона дает хорошие результаты тогда, когда структурные изменения уже прекратились. Д. Пюшпеки

69447. Повышение прочности стекла посредством высокотемпературного длительного отжига. Китайгородский И. И., Бережной А. И., Стекло и керамика, 1956, № 6, 7—12

Исследовалось влияние высокотемпературного длительного отжига на прочность при статич. изгибе $\alpha_{изг}$ и при ударном изгибе *W*, модуль Юнга *E*, микротвердость при вдавливании алмазной пирамиды *H*, микропрочность на отрыв *R*, показатель преломления n_D и поверхностную хим. устойчивость листового стекла состава (в вес. %): SiO_2 72,2, R_2O_3 1,5, CaO 7,7, MgO 3,2, Na_2O 15,0, SO_3 0,4 и стекла непрерывного проката состава: SiO_2 71,90, R_2O_3 1,12, CaO 10,57, MgO 2,07, Na_2O 13,70, SO_3 0,61. Образцы имели форму прямоугольных пластинок длиной 120 *мм*, шириной 22—23 *мм* и толщиной 4,5—5,7 и 7,0 *мм*. В результате примененной термич. обработки прочность стекла была повышена в среднем в 2—2,5 раза. $\alpha_{изг}$ приближалась к $\sigma_{изг}$ закаленного стекла и была равна 2000—2100 *кг/см²*. Наиболее значительное увеличение прочности было обнаружено у полированного стекла непрерывного проката. *W* отдельных термически обработанных образцов стекла увеличилась в 3—5 раз. Полученный эффект упрочнения авторы объясняют совокупным действием нескольких факторов: устранением опасных напряжений сжатия и растяжения между отдельными участками стекла, заплавлением поверхностных микротрещин в результате огневой полировки и возможными структурными изменениями в стекле. *E* отожженных образцов стекла уменьшался в среднем на 1,5—11%, а максим. деформация при разрушении увеличивалась в 2 раза. Наибольшей $\sigma_{изг}$ образцов стекла соответствовало максим. значение *R*. *H* стекла непрерывного проката с увеличением времени отжига незначительно уменьшалась. Поверхностная хим. устойчивость стеклянных пластинок после термич. обработки их несколько повышалась. Разработанный метод упрочнения стекла после проверки его в промышленных условиях авторы рекомендуют применить для повышения прочности шлифованного и полированного стекла. Отжиг стекла предлагается осуществлять в течение

3—7,5 час. при максимально допустимой высокой т-ре, исключающей, однако, деформацию изделия.

А. Бережной

69448. **Упругие свойства стекла.**— (Az üveg rugalmassági tulajdonságai.—), Műszaki élet, 1956, 11, № 1, 31—33 str. obl. (венг.)

Описаны опыты по определению упругости стекла и приведены результаты этих определений. Определения проводили статич. и акустич. методами. Первый метод дает точность до ± 150 *кг/мм²*, а второй до ±140 *кг/мм²*.

Д. Пюшпеки

69449. **Влияние химического состава стекла на его закалку. Бартенев Г. М., Колбасникова А. И.,** Стекло и керамика, 1957, № 3, 1—5

Исследовано влияние окислов группы щел.-зем. металлов на закалку стекла. Состав исходного 2-компонентного стекла был тот же, что и в работе Гельгофа и Томаса (Zs. techn. Phys., 1926, 6, 261). Варка 3-компонентных стекол производилась в газовой высокотемпературной печи в Pt-тигле с Pt-мешалкой. Состав стекла варьировался путем замещения SiO_2 окислами группы щел.-зем. металлов: Mg, Ca, Sr и Be. Замещение велось в кол-ве 1,5, 5, 7,5, 10, 15, 20%. В результате исследования зависимости максим. степени закалки от содержания добавок при разных условиях охлаждения установлено, что степень закалки меняется в соответствии с расположением металлов в периодической системе элементов Менделеева (чем ниже расположен элемент, тем ниже степень закалки). При замене SiO_2 в исходном стекле окислами MgO, CaO, SrO и BaO в кол-ве до 20% степень закалки увеличивается примерно вдвое.

Н. Павлушкин

69450. **Электропроводность стекла. II. Электропроводность Li-Na-, Na-K-, K-Li-стекол. Лендьел, Бокшаи** (Az üveg elektromos vezetőképessége. II. Li-Na, Na-K, K-Li elegyüvegek vezetőkepessége. Lengyel Bela, Boksay Zoltan), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, 6, № 1-2, 129—134 (венг.)

Сообщение I см. РЖХим, 1956, 19968.

69451. **Изучение полировки стекла пирекс. II. Полирующие круги и полирующие жидкости. Иманака, Ивасаки** (パイレックスガラスのラップ仕上法の研究. 第2報。ラシプおよびラップ液について. 今中治, 岩崎昌平), 電氣試驗所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1955, 19, № 8, 613—620 (японск.; рез. англ.)

Часть I см. Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1954, 18, 922.

И. Михайлова

69452. **Опыты по изготовлению прочных стеклянных деталей. Клейнтейх** (Erfahrungen beim Aufbau teststehender Glasteile. Kleinteich Rudi), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, 7, № 12, 485—488 (нем.)

Дается ряд указаний для стеклодува по спаиванию отдельных стеклянных деталей при изготовлении сложных установок для пищевой, хим. и фармацевтич. пром-сти. Стекло применяется также в ряде учебных и демонстрационных аппаратов в медицине. Следует выбирать легко обрабатывающее стекло с хорошими выдувными свойствами. Для ряда установок, подвергающихся нагреванию, стекло должно быть термически устойчивым. Стекло, применяемое для установок с большим кол-вом жестких и коротких соединений, должно иметь очень малый коэф. термич. расширения. Для облегчения спаивания трубки должны быть тонкостенными и иметь совершенно ровные и гладкие края. При спаивании одна из деталей должна быть закреплена, а другая подвижна. Для устранения напряжений, возникающих в местах спая, следует отжигать места соединений. Для предотвращения образования конденсированной воды спаиваемые детали должны быть совершенно сухими.

В. Мейтина

69453. **Опыт получения стеклянных облицовочных плиток на базе шлаков Минской ТЭЦ № 2. Макаревич Г. А.,** Сб. студ. научн. работ. Белорусск. политехн. ин-та, 1957, вып. 3, 160—161

Исследовано 20 составов шихт, содержащих шлак с различными кол-вами добавок песка, соды, мела и их сочетаний. Изучены варочные и выработочные свойства стекол, их хим. устойчивость, склонность к кристаллизации, твердость и выбраны составы, обладающие удовлетворительными свойствами. Показано, что шлак ТЭЦ может явиться основным сырьевым материалом для произ-ва черного архитектурно-строительного стекла. Лучшие результаты получены при введении добавок соды.

Н. Павлушкин

69454. **Впаивание металлов в стекло. Клейнтейх** (Die Glas-Metall-Verschmelzung. Kleinteich Rudi), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, 7, № 9, 355—357 (нем.)

Описываются способы впаивания в стекло различных металлов. Часть I см. РЖХим, 1957, 20074.

Ю. Шмидт

69455. **Новые виды стекла. Йокота** (新しいガラス. 横田良助), 科學, Кагаку, 1957, 27, № 4, 175—179 (японск.)

Описаны спец. виды стекол: фоточувствительное, оптическое, стекловолокно, стекла, обладающие электропроводностью, и некоторые др. Библ. 11 назв.

И. Михайлова

69456. **Реакции в твердом состоянии при образовании глазури; скорость реакций, их механизм и образование новых фаз. Крёгер** (Über die Geschwindigkeit, den Mechanismus und die Phasenneubildung bei den unter Schmelzbildung ablaufenden Festkörperreaktionen. Kröger Carl), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 2, 42—52 (нем.; рез. англ., франц.)

Скорость р-ции в твердом состоянии смесей из соды и кварца, соды, известняка и кварца, а также силикатов натрия и известняка, в инвариантных точках основных систем скачкообразно повышается. Рассматривается воздействие добавок, ускоряющих образование глазури. Отмечается, что замена натрия калием или литием смещает инвариантное равновесие основной системы $Na_2O - CaO - SiO_2$ при образовании глазури в сторону более низких т-р, в то время как при замене извести магнием это смещение не имеет места. Предполагается что замена соды поташем или карбонатом лития, а также добавка соединений бора, повысят скорость р-ции. Указывается также на катализирующий эффект воды, особенно в начале р-ции. Рассматривается влияние величины и формы зерен реагирующих твердых компонентов на скорость р-ции.

Г. Копелянский

69457. **Пигменты для глазурей и влияние отдельных окислов на цвет. Ленхёйзер** (Die Färbemittel im Glasurbereich und die Wirkung der einzelnen Oxyde auf die Farbe. Lehnhäuser W.), Euro-Ceramic, 1957, 7, № 1, 7—9 (нем.; рез. франц.)

NiO и $NiCO_3$ в обычных глазурях дают грязновато-желтые тона, в B- и Zn-содержащих — более яркие. При введении в Zn-содержащие и Pb-содержащие глазури различных кол-в соединений Ni получается ряд цветов от светло-зеленого до розового. Цвет зависит от содержания Al_2O_3 и SiO_2, от общей кислотности глазури, от соотношений окислов группы RO. Соединения селена применяются для получения красных и желтых цветов взамен дефицитных урановых соединений. При окрашивании соединениями селена глазурь не должна содержать BaO и ZnO, в присутствии которых получается серое окрашивание. Т-ра

не должна превышать 1000°. Соединения Ag применяются для изготовления люстровых окрасок. Одновременно с AgCl или $AgNO_3$ полезно вводить соли Bi, способствующие восстановлению Ag. Кремнезем определяют плавкость, хим. стойкость глазури. При получении медных рубинов добавляют 0,5—2% SiC или чистый Si для восстановления Cu. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 26380. М. Серебрякова

69458. **Автоматические установки для покрытия глазурью керамических изделий. Пэтрашку, Самсон** (Maşini automate pentru glazurarea produselor ceramice. Pătraşcu Al., Samson Fl.), Ind. usoara, 1956, **3**, №11, 468—472 (рум.; рез. русск., нем.)

Описываются установки для нанесения глазури способом автоматич. пульверизации. Приводятся характеристики 2 систем, применяемых в США: прямолинейной и карусельной. В системе с прямолинейным движением изделий не всегда удается качественно нанести глазурь. Карусельная система требует больших площадей, но при этом возможно более равномерно наносить глазурь, особенно при работе с маленькими прессованными изделиями. Уд. вес применяемой глазури 1,7—2,0. Пульверизация производится сжатым воздухом в камерах через сопло пистолета-распылителя, выполненного из нержавеющей стали. Число пульверизаторов в установках различно: для мелких деталей достаточно 2—3 шт., для тарелок 6—8 и для крупных изделий (при трехстороннем нанесении) 12 шт. Пористые фаянсовые и фарфоровые изделия до и после нанесения глазури не подогреваются и не сушатся, изделия же, не абсорбирующие глазурь, подвергаются этим операциям. Подогрев обычно осуществляется газовыми горелками, огонь которых непосредственно направляется на изделия. Карусельная установка, на которой применяется метод погружения, используется для глазуровки определенной марки изоляторов и производит прессовку, обмазку декстрином, глазуровку, пульверизацию нижней части изделия и др. Вспомогательная установка применяется для нанесения цветного покрытия на одну из сторон изделия, напр., тарелки; производительность ее 900 шт. в час. Часть изделия, не подлежащая окраске, автоматически прикрывается. Г. Самохин

69459. **Новые глазури. Болл** (The these new glazes. Ball F. Carlton), Ceramic Ind., 1957, **68**, № 1, 162—163 (англ.)

Сообщаются составы борносвинцовых и бессвинцовых глазурей на SK-O4a (1020°), дающие с углекислой Cu красивые бирюзовые и синие окраски, полевошпатовые глазури на SK-6 (1180—1200°), дающие с окисью Fe в восстановительном обжиге зеленые и серо-зеленые окраски, а также прозрачные и матовые глазури на SK-10 (1300°), дающие с окислами Co, Ni и Fe различные окраски. С. Туманов

69460. **Метод определения сопротивления на изгиб эмалированных сталей. Гонауэй** (A method of determining the sag resistance of porcelain enameling steels. Gonaway H. L.), Metal Prod. Manufact., 1957, **14**, № 3, 32—33 (англ.)

Изучались 5 методов закрепления пластин образцов при испывании на изгиб: на двух постоянных опорах, на одной постоянной и одной вертикальной подвешенной опорах; на двух вертикально подвешенных опорах, на двух подвешенных в одной точке опорах и на закрепленной в одной точке опоре. Лучшие результаты показал способ испытания на двух вертикально подвешенных опорах. Он дает хорошую воспроизводимость результатов, опоры не искажают результатов, деформация одинаково равномерно распределяется по всей длине образца и при увеличении нагрузки образец не соскальзывает с опор. С. Туманов

69461. **Исследования в области эмалирования. Альдингер** (Neuere Erkenntnisse auf dem Emailgebiet. Aldinger Richard), Techn. Mitt., 1955, **48**, № 1, 13—16 (нем.)

Обзор по вопросам эмалирования стали и чугуна. Приведены некоторые характеристики циркониевых, сурьмяных, титановых и титаноборных эмалей. Указывается на преимущество титановых эмалей. С. Горелкина

69462. **Влияние плавления шихты на сопротивление истиранию (абразивные свойства) технических эмалей, приготовленных по сухому способу. Спангенберг** (Effect of smelting treatment on the abrasion resistance of commercial dry-process enamel. Spangenberg W. C.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 8, 245—247 (англ.)

Установлено, что сопротивление истиранию кислотоупорных эмалей, изготовленных по сухому способу, улучшается с удлинением процесса плавления. Найдено, что осветление эмалевой шихты при различных процессах произ-ва и точная установка в плавильной печи т-ры может дать определенные улучшения абразивных свойств эмалей. С. Горелкина

69463. **Химическая кинетика в реакциях образования фарфоровидных эмалей. Спригс** (Chemical kinetics in porcelain ènamel reactions. Spriggs Richard Moore), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 7, 280—285 (англ.)

Изучались р-ции порошкообразных Fe и Co с фриттой, содержащей ионы Cu. Кол-во восстановленных до металла ионов Cu при р-ции с Fe и Co определялось рентгенографически, уд. скорость р-ции вычислялась. Установлено: 1) для определения кол-ва восстановленного в стекле металлич. иона при р-ции с порошкообразными металлами может применяться рентгенографич. метод; 2) уд. скорости р-ции эмаль — металл могут быть вычислены из ур-ния кинетики для р-ций 2-го порядка; 3) увеличение добавляемых кол-в порошкообразных Fe и Co, длительности обжига и т-ры увеличивают процент восстановления иона Cu; 4) большее восстановление Cu получается при р-ции с Fe, чем с Co при 760° в течение 8 мин., при 815° — 5 мин. и при 926° — 2 мин.; 5) отмеченное в работе снижение скорости р-ций с увеличением длительности согласуется с общей теорией хим. кинетики; 6) изученные р-ции следуют ур-нию Аррениуса, показывая линейную зависимость lg уд. скорости р-ции от абс. т-ры. С. Туманов

69464. **Пороки при производстве эмалированных изделий. Меркер** (Fehler beim Emallieren. Märker Rudolf), Silikattechnik, 1955, 6, № 9, 403—404 (нем.)

Предлагается на обсуждение классификация пороков при эмалировании изделий. В. Клыкова

69465. **Об экономичности использования «газового тепла» в производстве эмали. Вильке** (Wirtschaftsgut «Gaswärme» in Emaillierbetrieben. Wilke Heinz), Sprechsaal, Keramik, Glas, Email, 1955, **88**, № 19, 417—421 (нем.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 47774.

69466. **Реверсивная электропечь для обжига эмалированных изделий. Виганд** (Ein elektrisch beheizter Umkehr-Emaillierofen. Wiegand Heinz), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, 6, № 2, 46—48 (нем.; рез. англ., франц.)

Печь непрерывного действия состоит из туннеля с нагревательным и охлаждающим каналами. Т-ра в печи легко регулируется. Экономия тепла и исключительное качество эмалированных изделий делает эту печь весьма удобной для обжига. С. Горелкина

69467. Газозащитное прокаливание как способ для обработки жести перед эмалированием. Петцольд (Die Schutzgasglühung als Verfahren zur Blechvorbehandlung in der Emailindustrie. Petzold A.), Fertigungstechnik, 1955, 5, № 6, 271—273 (нем.)

Обычный способ обработки жести для эмалирования, особенно процесс прокаливания и травления, является часто причиной появления дефектов на эмалевых покрытиях. Во избежание дефектов при удалении загрязняющих поверхность жести в-в таких, как жиры, нефть, ржавчина и др., рекомендуется производить очистку в присутствии газов следующих составов (в %): H_2 0—25; CO 0—15; CH_4 0—1; CO_2 3—11; O_2 0. Примерный состав газов (в %): H_2 18; CO — 10; CO_2 4, CH_4 0,1, остаток 0,15 *г/м³*. Т-ра нагрева должна быть настолько высока ($\sim$ 750—900°), чтобы выгорели все органич. загрязнения и окислы железа восстановились. При использовании в данном случае разлагающегося NH_3 т-ра должна быть 900°.

С. Горелкина

69468. Стекловидные эмалевые покрытия на легких металлах. Бихлер, Мени-де-Полен (Vitreous enamel coatings on light metals. Biechler F. J., Meynis de Paulin J. J.), Metal Ind., 1955, 87, № 15, 303—305 (англ.)

Описываются исследования стекловидных эмалевых покрытий на алюминий и алюминиевые сплавы. Приведены составы эмалей. Описана технология приготовления и приведены характеристики эмалевых покрытий.

С. Горелкина

69469. Применение никелирования при эмалировании листовой стали. Андерс (Anwendung der Tauchvernickelung beim Emaillieren von Stahlblech. Anders Heinz), Sprechsaal Keramik, Glas, Email., 1955, 88, № 5, 93—94 (нем.)

Описывается способ нанесения эмали на листовую сталь, которую предварительно погружали в высококонц. р-р соли Ni с pH$\sim$ 3. Во время обработки таким р-ром на стали образуется тонкий слой Ni по р-ции: $NiSO_4 + Fe = FeSO_4 + Ni$. Этот слой повышает прочность связывания с металлом и предохраняет от образований цека и отскакивания эмалей. Приведены две теории, объясняющие эти явления.

С. Горелкина

69470. Ошибки при эмалировании чугуна. Меркер (Fehler beim Emaillieren von Gußeisen. Märker Rudolf), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, 7, № 11, 416—418 (нем.)

Для обеспечения высококачеств. покрытия эмалью чугуна необходима предварительная тщательная очистка его поверхности от шлака, песка и окислов железа, так как эти примеси при обжиге реагируют с эмалью и в результате образуются пузыри, поры и булавочные наколы. Узлы, заусенцы, горбины должны удаляться с помощью камня. Зачищенные места должны опескоструиваться, чтобы на них оставался нормальный слой глазури. После чистки необходимо во избежание окисления изделий их тут же покрывать грунтовой эмалью и быстро сушить. При наличии на поверхности изделий легкой ржавчины, грунтовая эмаль при обжиге шлакуется и не прочно держится на изделии. Перед нанесением грунтовой эмали все язвинки и дырочки на поверхности изделий рекомендуется замазать густой грунтовой эмалью. Важно грунтовую эмаль наносить слоем равномерной толщины. Длительность обжига грунтовой эмали в зависимости от величины изделий должна быть в пределах 10—22 мин. При длительности обжига $<$ 10 мин. эмаль недостаточно оплавляется, а $>$ 22 мин. переходит в стекло, которое при дальнейшем покровном обжиге будет давать пузыри. Перед нанесением покровной эмали для лучшего ее держания грунтованная поверхность увлажняется. Приводятся обычные составы покровных эмалей на чугун и грунтовых и покровных эмалей для эмалирования чугунных ванн. Начало см. РЖХим, 1957, 31526.

С. Туманов

69471. О фритте фарфоровидных эмалей для алюминия. Хапперт (What is the frit situation for porcelain enameling aluminum? Huppert Paul A.), Ceramic Ind., 1957, 68, № 2, 56—57 (англ.)

Дана краткая характеристика фритт, применяемых для эмалирования Al. Приведены составы наиболее типичных фритт для покрытия алюминия и его сплавов. Так, одна из проверенных свинцовых фритт содержит (в %): PbO 42,9, SiO_2 28,4, Li_2O 2,5, Na_2O 10,0, K_2O 6,1, TiO_2 9,9, бессвинцовая фритта — Li_2O 11,1, Na_2O 22,2, Na_2F_2 11,1, Al_2O_3 18,5, B_2O_3 9,3, P_2O_5 27,7. Основными особенностями фритт для Al являются легкоплавкость (плавятся при т-ре на 260—316° меньшей, чем фритты для стали), низкий коэф. термич. расширения.

В. Баландина

69472. Кристаллообразование в титановых эмалях, обожженных непосредственно на стали. Линч, Фридберг (Distribution of crystals in titania enamels fired directly on steel. Lynch E. D., Friedberg A. L.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 8, 257—263 (англ.)

Описываются новые исследования кристаллообразований в обожженных титановых эмалях, нанесенных на сталь. Установлено, что различие в кристаллич. природе эмалевых покрытий заключается в присутствии кристаллов FeO на поверхности раздела стали и хорошо связанной эмали и отсутствие кристаллов FeO на поверхности раздела в случае плохо связанной эмали с поверхностью стали. Описывается влияние некоторых процессов обработки на образование FeO.

С. Горелкина

69473. Красители для эмалей. Меркер (Emailfarbkörper. Märker Rudolf), Silikattechnik, 1955, 6, № 2, 69—71 (нем.)

Приведены составы красителей различных цветов: черный, серый, коричневый, красно-бурый, красный, желтый, зеленый, синий, фиолетовый.

В. Клыкова

69474. Достижения промышленности по производству эмалей за 30 лет. Штегмайер (30 Jahre Fortschritt in der Emailindustrie. Stegmaier W.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 1, 15—20 (нем.)

Обзор достижений в области произ-ва эмалей и техники эмалирования, главным образом в Германии с 1926 по 1956 г.

А. Бережной

69475. Защитные керамические покрытия на стеклянной посуде. Эманьюэль (Protective uses of ceramic coatings on glassware. Emanuel E. C.), Glass Packer, 1956, 35, № 10, 52, 54—55 (англ.)

Для защиты содержимого стеклянных сосудов от действия света на их поверхность наносятся методами распыления окрашенные боросиликатные свинцовые стекла, которые затем нагреваются до т-ры $\sim$ 500°. После расплавления окрашенного покровного слоя т-ра медленно понижается, чтобы обеспечить отжиг как самого стекла, так и его покровного слоя. Приведена таблица, показывающая защитные свойства таких пленок толщиной 10 μ. Указанные покрытия в области длин волн 300—700 *mμ* для стекла типа флинта уменьшают прозрачность до 23,4—0%, а для стекол желтоватого оттенка — до 9,8—0%.

Н. Павлушкин

69476 К. Металлические формы для стекольной промышленности [Сб. перев. статей]. М., Гизлегпром, 1957, 95 стр., илл., 2 р. 30 к.

69477 К. Газы в стекле. Славянский В. Т. М., Оборонгиз, 1957, 142 стр., илл., 6 р. 85 к.

69478 П. Способ и установка для гнутья листов стекла (Procédé et dispositifs pour bomber les feuilles de verre) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1112708, 19.03.56

Предложен способ произ-ва гнутого листового стекла, позволяющий добиться весьма значительной кривизны изделий и заключающийся в том, что нагретый лист стекла изгибают в вертикальном положении на жесткой выпуклой матрице с помощью пуансона, выполненного из гибкого жаростойкого материала (асбестового полотна или стеклянной ткани). Материал пуансона натянут на 2 вертикальных валика, которые перемещаются по горизонтали, сближаясь друг с другом, или вращаются вокруг своих осей. Натяжка обеспечивается пружинами или контргрузами. Способ позволяет также получать изделия двойной кривизны путем использования в качестве гибкого пуансона резиновой ленты, защищенной жаростойкими ребрами, или металлич. сетки; эти материалы наматываются на металлич. валики, покрытые толстой резиной или надувной резиновой обкладкой. В процессе гнутья поддерживающие валики, вначале сближенные в центре изделия, по мере прессования расходятся, прокатываясь по поверхности листов стекла на матрице до краев последней, что обеспечивает полное соответствие заданным шаблонам.

В. Полляк

69479 П. Станок для шлифовки или полировки листов стекла или подобных ему материалов (Appareil pour le doucissage ou le polissage des feuilles de verre ou matières analogues) [Société An. des Manufactures de Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1109936, 3.02.56

Описывается усовершенствованная конструкция суппорта для феррас по шлифовке и полировке стекла, обеспечивающая непрерывный контакт их с материалом, используемым при механич. обработке стекла.

В. Полляк

69480 П. Приспособление для извлечения стеклянных изделий из форм и их последующей транспортировки (Machine de démoulage et de transfert pour pièces de verrerie) [Verreries Pochet et du Courval et Gaston Beaudoin]. Франц. пат. 1109360, 25.01.56

Описывается пневматич. приспособление для извлечения стеклянных изделий из форм и их перестановки на столик или конвейер при ручной прессовке изделий.

В. Полляк

69481 П. Печь для отжига стекла. Кнюдд (Four pour la recuisson du verre. Cnudde Maurice F.) [Travaux et Métallurgie (S. A.)]. Франц. пат. 1111432, 27.02.56

Предлагаемая конструкция отжигательного лера «конвекционного» типа без зоны охлаждения характеризуется интенсивным теплообменом и использованием тепла, выделяемого одной партией изделий, для отжига другой. Лер по длине разделен на 2 части, в которых движение отжигаемых изделий, помещенных на конвейер, происходит в противоположных направлениях. В поперечном сечении лер как бы состоит из ряда парных камер, сообщающихся через систему верхних и нижних боровов. Каждая пара камер снабжена вентиляторами, из которых один установлен под дном одной из камер, а второй — над сводом другой камеры. Оба вентилятора создают непрерывную циклич. циркуляцию воздуха по часовой стрелке или в противоположном направлении, замкнутую в пределах каждой пары камер. Направление циркуляции меняется в каждой последующей паре камер по длине лера. Над изделиями под сводом установлены электрич. нагреватели. Поскольку в лере непрерывно перемещаются 2 партии изделий в противоположных направлениях, тепло, отбираемое от охлаждаемой партии, по замкнутому циклу передается партии, отжиг которой только что начался. Вследствие непрерывного изменения направлений воздушных потоков при переходе из одной пары камер в другую изделия охлаждаются равномерно.

В. Полляк

69482 П. Усовершенствование стеклянных кирпичей и конструктивных элементов, закрепляемых с помощью железобетонных соединений. Диворн (Perfectionnements aux briques en verre, ou éléments de construction similaires, assemblées au moyen de joints en béton armé. Divorne Édouard). Франц. пат. 1110025, 6.02.56

Патентуется конфигурация стеклянных кирпичей и подобных им конструктивных элементов, облегчающая их смену в стенах или других ограждениях. Предлагается придавать внешней и внутренней части кирпича различную толщину. Профиль боковых сторон кирпичей таков, что при сборке между ними образуется пространство, сечение которого представляет собой две трапеции неравной площади, имеющие общее меньшее основание.

И. Смирнова

69483 П. Связывание эмали с помощью мышьяка. Крайг (Enamel bonding by the use of arsenic. Craig Bruce G.) [A. O. Smith Corp.]. Пат. США 744843, 8.05.56

Стекловидные эмали на металле обжигаются в пределах 700—870°; достижение в таких условиях эффективной связи между этими разнородными материалами встречает определенные трудности. Применяемая в качестве возбудителя адгезии CoO является сравнительно дорогим и дефицитным материалом и сообщает стеклам синюю, не всегда желательную окраску. В качестве усилителя связи вместо CoO предлагается применять As_2O_5, которая не вызывает окраски стекла. Поверхность очищ. металлич. изделия покрывается окунанием его в водн. р-р мышьяковой к-ты (конц-ия 2,5—5%), сушится, промывается водой для удаления местных скоплений мышьяка, сушится вторично; на поверхности металла при этом образуется прочный нерастворимый слой мышьяковистого Fe. Для усиления этого слоя и вместе с этим адгезии рекомендуется производить двойное окунание изделия в р-р мышьяковой к-ты. При последующем плавлении стекловидной эмали последняя со слоем мышьяковистого Fe образует прочный промежуточный слой между эмалью и металлом.

С. Туманов

См. также: Спектральный анализ в лабор. стекольного з-да 69188. Микропечь для исследования расстекловывания стекла 69223. Термические превращения в щел.-боросиликатных стеклах 68317. Оптич. и объемная релаксация в стеклах 68318. Определение отражательной способности стекла 68319. Система $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ 68373. Коррозия 70599. Автоматизация произ-ва 70734. Проф. вредности в произ-ве 70763.

Вяжущие материалы, бетон и другие строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

69484. Повышение качества обожженной извести за счет улучшения подготовки исходного известняка. Бибер (Güteverbesserung des Schachtofenkalkes durch bessere Aufbereitung des Rohsteines. Bieber

Carl), Silikattechnik, 1957, 8, № 3, 102 (нем.; рез. англ., русск.)

Рассматриваются вопросы целесообразности применения установок для промывки известняка.

И. Михайлова

69485. **Небольшое предприятие, работающее по самой современной схеме. Гутшик** (This small plant uses big plant ideas. Gutschick K. A.), Rock Prod., 1957, 60, № 2, 92—93, 132 (англ.)

Работа в небольшом известняковом карьере организована с применением новых технич. усовершенствований. Для борьбы с пылью у дробилок установлены сопла, через которые порода орошается смесью воды и смачивающей добавки. Подача воды регулируется автоматически с помощью соленоидных клапанов. Карьер оборудован тремя дробилками с 2 виброситами. Управление ими централизовано и производится из контрольного пункта. Кроме того, каждый агрегат имеет собственное кнопочное управление и индивидуальный контрольный амперметр. Производительность карьера 200 *т/час.*

Б. Левман

69486. **Повышение производительности известеобжигательных шахтных печей, работающих на коксе. Эйген** (Erhöhung der Leistung des koksbeheizten Kalkschachtofens. Eigen H.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 3, 99—102, Zucker, 1957, 10, № 6, 129—132 (нем.; рез. англ., франц.)

Производительность шахтных печей (ШП) с длинной зоной (З) обжига в *т* на $м^2$ сечения почти вдвое больше, чем в обыкновенных ШП, что объясняется большим кол-вом тепла в верхней части З обжига. В связи с этим, автор предлагает комбинировать в ШП сжигание кокса и генераторного газа, располагая зону горения газа ниже зоны горения кокса. Автором предложен ряд расчетных ф-л, характеризующих производительность печи в зависимости от длины З обжига (или З подогрева, или З охлаждения) и длительности нахождения камня (извести) в этих зонах. Однако производительность ШП по существу ограничивается лишь длиной З обжига, и поэтому практич. значение имеет лишь ур-ние: $E = 22{,}8\ h_в/t_в$, где E — производительность ШП, $h_в$ — длина З обжига и $t_в$ — длительность пребывания камня в ней. Автор считает, что производительность ШП, работающей на коксе, может быть повышена только при наличии добавочного сжигания газа, что дает возможность удлинить зону сжигания кокса при уменьшении его расхода и одновременно сократить длительность обжига.

Е. Штейн

69487. **Из опыта освоения производства пеносиликатных изделий на Оршанском силикатном заводе. Градович В. А., Иванов В. И.** В сб.: Крупноразмерн. силикатн. и пеносиликатн. изделия. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1956, 200—219

Освещен опыт освоения произ-ва пеносиликатных изделий с использованием гидратационного твердения молотой извести-кипелки на Оршанском силикатном заводе. Применяемый мелкий песок (предельная крупность 3 *мм*, зерен крупностью 0,15—0,3 *мм* — 77,8%) подвергается мокрому размолу (28—33% воды) в шаровой мельнице СМ-14 до остатка на сите № 0085 в 10—15%. В качестве пенообразователя применяется клееканифольная эмульсия. При эксплуатации з-да установлено следующее: перекачка песчаного шлама растворонасосами возможна (без образования пробок) при придании шламопроводам уклона в 1/5—1/8; форма шламового бассейна должна быть шестигранной или восьмигранной; крупные блоки (размер 1500 × 900 × × 300 *мм* и более) возможно запаривать без появления трещин лишь при наличии в них пустот; изделия с об. весом ниже 1000 $кг/м^3$ следует изготовлять на смешанном известково-цементном вяжущем с расходом извести от 120 до 200 $кг/м^3$ и цемента от 100 до 120 $кг/м^3$; точность дозирования воды должна находиться в пределах 1—1,5%; изделия следует выдерживать до запаривания при активности извести 50—60% 2—3 час., а при менее активной извести до 6—8 час.; влажность пеномассы должна быть 35—38%.

Г. Копелянский

69488. **О расширении производственных мощностей заводов силикатного кирпича. Головинцев М.,** Строит. материалы, 1957, № 3, 14—17

На з-дах силикатного кирпича имеются неиспользованные резервы во всех звеньях технологич. процесса. Средний съем извести с 1 $м^3$ печей составлял в 1955 г. по предприятиям Главсиликатпрома 797 *кг* при возможном съеме в 2000 *кг*. При применении более тонкого помола извести и повышения ее активности, добавлений в шихту глины, улучшении техники дозирования и смешения возможно уменьшить расход извести. Желателен переход на изготовление пустотелого кирпича хотя бы с двумя пустотами диаметром по 50 *мм*, что позволит уменьшить расход сырья на 12%. Возможно значительное повышение производительности прессов за счет уменьшения простоев и применения механич. съемщиков кирпича; производительность пресса при механизированном съеме может достичь 4500 шт. сырца за 1 час. Целесообразно применение автоклавных вагонеток конструкции автора емк. 1300 шт. сырца вместо ныне имеющейся емк. 900 шт. Расход пара можно уменьшить путем устройства изоляции автоклавов, паропроводов и крышек и при использовании тепла конденсата, в частности, на гашение извести в гасильных барабанах.

Г. Копелянский

69489. **О возможности применения летучей золы от сжигания угольной пыли. Смит, Эренбург** (Enige mogelijkheden tot verwerking van poederkoolvliegas in bouwmaterialen. Smit G. B., Ehrenburg J. P.), Electro-techn., 1957, 35, № 7, 141—146 (гол.; рез. англ.)

Строительный камень на основе извести и золы более порист, поэтому менее теплопроводен, чем силикатный кирпич. В сухом состоянии коэф. теплопроводности силикатного кирпича равен 0,66, камня — 0,19; увлажненных до 10% соответственно 0,80 и 0,40; прочность на сжатие указанных материалов примерно одинакова. Содержание золы как отощающей добавки может доходить до 85%.

К. Герцфельд

69490. **Получение ксилолита из доломита. Шербан** (Xilolit din dolomită. Şerban M. A.), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1956, № 12, 750—755 (рум.; рез. русск., нем.)

Исследованы свойства магнезиального вяжущего — каустич. доломита с целью установления возможности его использования для произ-ва ксилолита вместо каустич. магнезита. Опыты показали, что румынские магнезиты типа А и В могут давать магнезиальные вяжущие, отвечающие требованиям, предъявляемым к этим видам материалов.

А. Матлис

69491. **Влияние свойств гипсового камня на качество варочного гипса. Ипатьева В.,** Строит. материалы, 1957, № 3, 33—34

Предложено характеризовать качество гипсового камня результатами хим. и термич. анализа. Проба гипсового камня, размолотого до проходимости через сито 900 отв/см², помещается в стеклянном стаканчике в термостат при 180—200°. В центре испытуемой пробы помещают термометр, по показаниям которого строят термограмму. По характеру эндотермич. эффекта судят о качестве гипсового камня. Оптимальная т-ра варки устанавливается на основании физ.-мех. испытаний и результатов анализа проб, отобранных при разных т-рах.

М. Маянц

69492. **Химический анализ гипсового камня по американскому и германскому стандартам. Соболев-**

ский, Вайда (Analiza chemiczna kamieniá gipsowego według norm amerykańskich i niemieckich. Sobolewski T., Wajda P.), Cement. Wapno. Gips, 1957, **13**, № 3, 52—57 (польск.)

При хим. анализе экспортного польского гипсового камня в некоторых странах выявились расхождения, особенно с точки зрения содержания $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Для проверки образцы гипсового камня были подвергнуты хим. анализу по американскому стандарту ASTM C 26-52 и германскому DIN 1168. Полученные результаты показали значительное совпадение в содержании CO_2, MgO и NaCl. Сумма полуторных окислов, полученная по обоим методам, показывает небольшое расхождение. Более существенная разница обнаружена в отношении содержания связанной и гигроскопич. воды, CaO, SO_3 и SiO_2. Б. Левман

69493. **Месторождения гипса и ангидрита в Хорватии. Толич** (Nalazišta sadre i anhidrita u Hrvatskoj. Tolić Ljubomir), Kemija u industriji, 1957, **6**, № 1, N-83 — N-92 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Приведены основные характеристики и данные о запасах A, B и C месторождений гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и ангидрита ($CaSO_4$) в Хорватии. Несмотря на наличие всех условий для развития крупной гипсовой промышленности и производства H_2SO_4, разработка месторождений до настоящего времени незначительна. С. Типольт

69494. **Модернизация гипсового завода. Бригс** (Modernizing a gypsum plant. Briggs Marion L.), Rock Prod., 1957, **60**, № 2, 98—102, 128 (англ.)

Проведена модернизация гипсового рудника и з-да гипсовых изделий. В настоящее время при добыче гипса вместо деревянных креплений применяются стойки из углеродистой стали, которые устанавливаются спец. крепильной машиной. Взрыв породы двухстадийный, окончательный размер кусков $\leqslant 30 \times 75$ *см*. Добытая порода вывозится на поверхность в вагонетках емк. до 2 *т*, дробится в 2 стадии и подается в центробежные роликовые мельницы. Гипс обжигается в 10-*т* котлах производительностью 30 *т/час*, отапливаемых углем. З-д выпускает различные виды гипсовой штукатурки и изоляционных стенных плит. Б. Левман

69495. **Влияние добавки сульфитно-спиртовой барды на распыление гранул при обжиге портланд-цементного клинкера. Мусялик, Дыбел** (Wpływ dodatku ługu posiarczynowego na pylenie granul przy produkcji klinkru portlandzkiego. Musialik Mieczysław, Dybeł Jan), Cement. Wanno, Gins, 1957, **13**, № 3, 49—51 (польск.)

Добавка сульфитно-спиртовой барды (ССБ) при мокром способе произ-ва цемента понижает вязкость сырьевого шлама и тем самым улучшает и интенсифицирует процесс обжига. Специально проведенными опытами с образцами шлама 2 польских цементных з-дов установлено, что добавка 3% ССБ, кроме снижения влажности шлама, повышает прочность гранул и уменьшает пылеобразование в печи. Распыление гранул из более пластичного шлама уменьшается на 41%, а из менее пластичного — на 21%. Таким образом есть основание полагать, что добавка ССБ к сырьевой смеси может оказаться полезной и при сухом способе произ-ва, так как позволяет значительно уменьшить образование и унос пыли. Б. Левман

69496. **Радиоактивные изотопы в исследованиях процессов обжига и помола клинкера. Банит Ф., Толочкова М., Тулякова В.**, Строит. материалы, 1957, № 3, 32

С помощью радиоактивного Fe^{59} установлено, что время прохождения материала через печь длиной 127,5 *м* составляет в среднем 200 мин. Время прохождения измельчаемого клинкера через мельницу в среднем 24 мин. М. Степанова

69497. **Повышение эффективности мокрого размола цементного клинкера. Азелицкая Р. Д., Гайджуров П. П.**, Бюл. строит. техники, 1957, № 3, 12—15

Электролиты, вводимые в качестве добавки при мокром помоле цементного клинкера, понижают твердость размалываемого материала. Наиболее подвержены такому воздействию $3CaO \cdot SiO_2$ и $3CaO \cdot Al_2O_3$. М. Степанова

69498. **Опаловая брекчия как добавка к сырьевым материалам для производства высококачественного портланд-цемента. Георгиевский** (Opalska breča kao dodatak sirovini za proizvodnju kvalitetnog portland cementa. Georgievski Hristo), Kemija u industriji, 1957, **6**, № 2, 33—43 (сербо-хорв.; рез. англ., нем., франц.)

Хим. состав опаловой брекчии дает возможность использовать ее в качестве добавки к сырьевым материалам и при помоле клинкера. М. Степанова

69499. **Новый способ охлаждения цемента. Клаусен** (Here's a new way to make cool cement. Clausen C. F.), Rock Prod., 1957, **60**, № 2, 104—105, 108—109, 112, 114, 162 (англ.)

При помоле цемента в шаровых мельницах т-ра его значительно повышается. Одним из источников аккумуляции тепла и нагрева цемента являются мелющие тела. Автор предлагает изменить конструкцию мельницы таким образом, чтобы из нее вместе с цементом непрерывно удалялась часть мелющих тел. После отделения от цемента эти тела охлаждаются воздухом и вновь возвращаются в мельницу. Это позволит поддерживать т-ру в мельнице на более низком уровне и повысить производительность, так как прекратится налипание частиц цемента на мелющие тела. Предлагаются различные схемы удаления мелющих тел из мельницы для их охлаждения. Автором получено несколько патентов на предложенный способ охлаждения цемента, в частности на использование его для систематич. сортировки мелющих тел и перегрузки мельницы. Б. Левман

69500. **Способ ускоренного определения прочности портланд-цемента.**— (Ein Verfahren zur beschleunigten Prüfung der Portlandzemente auf ihre Festigkeitsentwicklung.—), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, **23**, № 3, 65—70 (нем.; рез. франц.)

Проведена проверка автоклавного испытания различных портланд-цементов как ускоренного метода определения прочности. На основе многочисленных опытов установлено, что этот метод позволяет с достаточной точностью предсказать динамику роста прочности портланд-цемента в нормальных условиях твердения. Испытывались образцы — призмы $4 \times 4 \times 16$ *см* из стандартного р-ра по следующему режиму: хранение в стандартных условиях 24 часа, подъем давления в автоклаве до 12 *ати* 1 час, выдержка при этом давлении 3 часа, спуск давления и т-ры (до 90°) 3 часа, охлаждение образцов до комнатной т-ры 1 час. Во всех случаях получены результаты, свидетельствующие об удовлетворительном совпадении показателей прочности при автоклавном и нормальном твердении. Отношение $R_{авт.} : R_{28}$ лежит в пределах 0,9—1,1, а для ряда цементов в еще более узких пределах 0,95—1,05. Величина этого отношения не зависит от колебаний в содержании MgO (в пределах, допускаемых стандартом) и тонкости помола. Б. Левман

69501. **Ускоренный химический анализ портланд-цементного клинкера. Чоарэ, Попович, Мушат, Билой, Андриеш, Челя** (Contribuţii la analiza chimică rapidă a clincherului de ciment portland. Cioară A., Popovici Elena, Muşat Mihaela, Biloiu Constanţa, Andrieş I., Celea Vir-

ginia), Ind. construkcţiilor şi mater constr., 1957, № 1, 48—54 (рум.; рез. русск., нем.)

Применение рекомендуемых методов позволяет сократить продолжительность анализа до 8 час.

М. Степанова

69502. **Исследование потенциала на контакте железо — цемент.** **Николь** (Observations et remarques sur le potentiel de contact fer-ciment. Nicol L.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1956, № 488, 103—108, № 489, 133—140 (франц.)

Исследовалось влияние длительного твердения цементного камня на изменение потенциала на контакте цемент — нержавеющая сталь при использовании различных цементов. Образцы хранились в воде при т-ре 17—18,5° и pH 6—7. Потенциал замерялся до 228 дней. С течением времени величина потенциала уменьшается. Она изменяется в зависимости от окружающей среды. Если, напр., образец имеет сухую поверхность, потенциал равен 40 *мв*, а по погружении образца в воду потенциал возрастает до 175 *мв*. Изучалась зависимость между величиной потенциала на контакте железо — цемент и коррозией стального стержня, заделанного в образец. Образцы-кубы хранили погруженными в воду полностью и наполовину. Наблюдения велись в течение 700 дней. С течением времени абс. величина потенциала уменьшается, и он становится менее положительным или отрицательным. Для данного срока хранения образца напряжение уменьшается по мере уменьшения увлажнения. Во всех случаях потенциал более положителен в случае заделки стержня из обычной стали по сравнению со стержнем из нержавеющей стали. При соединении двух образцов цементного камня с помощью арматурного стержня возникают гальванич. пары, напряжение в которых может доходить до 500 *мв*. Точно также пары могут возникать при соприкосновении образцов или частей сооружений с различной степенью увлажнения. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 5296.

И. Смирнова

69503. **Выпуск цемента в Южной Калифорнии.** **Атли** (Cement-producing capacity soars in Southern California. Utley Harry F.), Pit and Quarry, 1956, **49**, № 1, 75, 78—79, 82 (англ.)

69504. **К вопросу об определении удельной поверхности порошка прибором Блейна.** **Виланд** (Betrachtungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche eines Pulvers mit dem Blaine — Gerät. Wieland W.), Zement-Kalk-Gips, 1957, **10**, № 3, 81—89 (нем.; рез. англ., франц.)

В результате теоретич. и эксперим. исследований ф-лы Блейна и ряда других ур-ний, применяемых при определении уд. поверхности (УП) порошков, установлено, что при УП цементов до 3000 *см²/г* указанная ф-ла может быть использована в практике контроля цементного произ-ва. УП по Блейну зависит от пористости слоя материала. Закон аддитивности не соблюдается для смеси порошков. Автором найдено эмпирич. ур-ние для определения УП цементных порошков с УП от 200 до 12 000 *см²/г*.

М. Маянц

69505. **Упаковка цемента для морских перевозок.** **Пршибыл** (Zámořské balení cementu. Přibyl J.), Stavivo, 1957, **35**, № 3, 103—104 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

69506. **Влияние термической обработки на пуццоланическую активность ангренской опоки.** **Рахматуллин Ф. А.**, Уч. зап. Кирг. гос. заоч. пед. ин-та, 1956, вып. 2, 3—6

Обжиг (О) ангренской опоки при 700—1000° понижает ее пуццоланич. активность (ПА), определенную как методом поглощения CaO, так и выщелачиванием активного кремнезема 5%-ным р-ром соды. С повышением т-ры ПА падает. Для брянского трепела ПА падает лишь в случае О при 1000°. Испытания в смеси с портланд-цементом также указали на отрицательное влияние О на ПА трепела и опоки. Лишь в смеси с гашеной известью опока и трепел, обожженные при 900—1000°, показали значительное увеличение прочности по сравнению с необожженным материалом, что объясняется устранением при О вредного влияния глины и приданием ей пуццоланич. свойств.

В. Довжик

69507. **Получение огнеупорного цемента на основе доломита и алунита.** **Джинчарадзе Н. Г., Кутателадзе К. С.**, Сообщ. АН ГрузССР, 1957, **18**, № 1, 31—38

На основе доломита и алунита получен огнеупорный бетон, который может применяться при т-рах до 1700°, а в сильно напряженных условиях до 1300—1400°.

М. Маянц

69508. **Комплексный метод получения окиси алюминия, серной кислоты и цемента путем обжига до спекания глинистого сырья в присутствии ангидрита.** **Акерман, Жмудзинский, Орман, Мусенко** (Kompleksowa mětoda otrzymywania tlenu glinu, kwasu siarkowego i cementu przez spiekanie surowców glinonośnych z anhydrytem. Akerman Karol, Żmudziński Bronisław, Orman Zofia, Musienko Zdzisław), Arch. hutn., 1956, **1**, № 4, 319—339 (польск.; рез. русск., англ.)

При спекании в цилиндрич. печи ангидрита (или гипса) с высокоглиноземистыми алюмосиликатами (напр., аргиллитом) происходит диссоциация сульфата Ca. Сернистый газ, улетучивающийся вместе с продуктами горения, может быть использован для получения серной к-ты, а оставшийся спек является полупродуктом для произ-ва цемента и глинозема. Проведенные исследования имели целью установить оптимальный режим обжига для обеспечения необходимой конц-ии SO_2 в отходящих газах и получения саморассыпающегося спека, соответствующего по составу цементной сырьевой шихте. Опытные обжиги проводились во вращающейся печи длиной 17 *м* и диам. 1,2 *м*. Вместо аргиллита применялись также сырой сланец и магнетитовые отходы обожженного сланца. Опыты показали, что полная диссоциация ангидрита (на 99%) в присутствии высокоглиноземистых материалов происходит при относительно низкой т-ре (1290—1320°). Оставшийся спек рассыпается на 90% и при обработке содовым р-ром дает выход глинозема до 80%. Остаток после выщелачивания при обжиге дает высококачеств. клинкер. Замазывания печи и образования колец не наблюдалось. Параметры процесса: атмосфера в печи — нейтр. или слабо восстановительная; тонкость помола сырья — 80—90% зерен размером $\leqslant$ 0,06 *мм*; весовое отношение глинистого сырья к ангидриту 1 : 3,2—1 : 4,2; содержание кокса 7,5% (по отношению к ангидриту). При применении сырого сланца расход кокса уменьшается.

Б. Левман

69509. **Новый латекс-цемент для тампонирования скважин.** **Роллинс, Дейвидсон** (New latex — cement solves special well problems. Rollins J. T., Davidson R. D.), Petrol. Engr, 1957, **29**, № 2, B48, B50, B51 (англ.)

Рассматривается новый вид тампонажного цемента, состоящего из портланд-цемента, добавки латекса и поверхностноактивного в-ва. Изготовленный из него р-р для тампонирования нефтяных скважин твердеет так же, как и р-р из обыкновенного цемента, но имеет следующие преимущества: 1) образует лучшее сцепление с поверхностью, смоченной водой или нефтью; 2) не растрескивается при перфорации; 3) стоек против загрязнений; 4) обладает малым водоотделением и низкой усадкой; 5) более долговечен. Кроме того, р-р из латекс-цемента свободен от ложного схватывания. Описывается опыт применения нового латекс-цемента

при тампонировании и ремонте скважин в Западном Техасе. Б. Левман

69510. **От доменного шлака к цементу. I. Танака** (From blast furnace slag to cement. Part I. Tanaka Taro), Rock Prod., 1957, 60, № 3, 100, 102, 104, 106 (англ.)

Исследовалось влияние хим. состава гранулированного доменного шлака на способность к твердению и хрупкость сульфатно-шлаковых цементов. Опыты проводились с искусственно изготовленными синтетич. стекловидными шлаками. В опубликованной первой части статьи подробно описываются состав и методика получения синтетич. шлаков, а также состав цементов, изготовленных на их основе. Шлаки содержали различное кол-во CaO (40—52%), SiO_2 (26—40%) и Al_2O_3 (14—30%). При этом учитывалось, что гидравлич. активность стекловидных шлаков зависит от свойств самого стекла, а не от минералов, выкристаллизовавшихся в состоянии равновесия (в частности, геленита и C_2S). Б. Левман

69511. **К вопросу гидратации доменных гранулированных шлаков и твердения шлаковых цементов. Стрелков М. И.** В сб.: Доменные шлаки в стр-ве. Киев, Госстройиздат УССР, 1956, 101—115

Рассмотрены вопросы строения доменных гранулированных шлаков и механизм твердения шлаковых цементов. Опыты показали, что, вопреки установившемуся мнению, шлаки в известковом и известково-гипсовом р-ре обладают резко выраженной способностью к набуханию, иногда даже более значительной, чем активные кислые гидравлич. добавки. Сделан вывод, что в доменных шлаках нормальной грануляции геленит как определенное соединение не может присутствовать в значительных кол-вах. Опыты, проведенные автором, показали, что сульфид Ca не всегда может оказывать положительное влияние на вяжущие свойства шлака. С. Круглов

69512. **Гидратация шлаковых вяжущих. Сиверцев Г. Н.** В сб.: Доменные шлаки в стр-ве. Киев, Госстройиздат УССР, 1956, 85—100

Рассматривается гидролиз шлаков, их способность активироваться («возбуждаться») при действии извести, гипса и некоторых других добавок, анализируется механизм щел. и сульфатного возбуждения шлаков. Общими стадиями процесса гидратации являются: начальная стадия — обогащение среды ионами извести (Ca'' и OH'); адсорбционная стадия, когда на поверхности частиц имеются (у гидравлич. добавок, кислых шлаков) или появляются в результате гидролитич. отщепления извести (у основных шлаков и клинкера) отрицательно заряженные участки, адсорбирующие известь; стадия новообразований — появление мицелл и их сольватация (гидратация). С. Круглов

69513. **Активация шлака из гор. Трмице мокрым помолом. Матоушек, Покорный** (Aktivace trmické škváry mokrým mletím. Matoušek M., Pokorný A. G.), Stavivo, 1957, 35, № 3, 108—109 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

69514. **Контроль пламени во вращающихся печах. Дерсна** (Flame control in rotary kilns. Dersnah W. R.), Pit and Quarry, 1956, 49, № 1, 149, 154, 156, 158, 160, 162—163, 166—167 (англ.)

Рассмотрены практика контроля процесса горения на з-дах, влияние на работу печей конструкции горелок, характеристики факела, кол-ва и т-ры первичного и вторичного воздуха, коэф. избытка воздуха, а также указаны причины образования колец. И. Смирнова

69515. **О работе вращающихся печей на газообразном топливе при высоком давлении. Арефьев В.,** Строит. материалы, 1957, № 4, 20—21

Предлагается вместо форсунок, используемых в настоящее время на з-дах, работающих на газе с высоким давлением, поставить трубу с наконечником-рассекателем, создающим конусообразный факел, который заполнит собой все сечение печи. Использование форсунки такого типа обеспечивает хорошие условия смешения газа с воздухом и достаточно высокую скорость горения. М. Степанова

69516. **Вопросы службы огнеупорной футеровки в зоне обжига вращающейся цементной печи. Хаггетт** (Rotary cement kiln linings refractory problems in the burning-zone. Huggett L. G.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 3, 87—106. Discus., 107—109 (англ.)

В зоне обжига огнеупорная футеровка работает в очень тяжелых условиях. На высокоосновной футеровке нередко наблюдаются трещины. Для футеровки целесообразно применять очень чистые высокотемпературные алюмосиликатные огнеупоры с малой пористостью и высоким содержанием Al_2O_3. Однако основные огнеупоры более устойчивы против хим. коррозии, чем высокоглиноземистые. Магнезитовые кирпичи, очевидно, обладают большей устойчивостью, чем хромомагнезитовые. Недостаточно ясен вопрос о том, в какой степени физ. свойства огнеупоров зависят от явления ошлаковывания. Б. Левман

69517. **Изучение циркуляции щелочей в цементообжигательной вращающейся печи, работающей по мокрому способу, с помощью радиоактивного изотопа K^{42}. Леман, Пласман** (Feststellung der Alkalizirkulation mit Hilfe des Radioisotops K^{42} in einem langen Naßdrehofen. Lehmann W. S., Plassmann E.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 3, 89—93 (нем.; рез. англ., франц.)

Для изучения циркуляции щелочей во вращающейся печи при обжиге клинкера был применен радиоактивный изотоп K^{42}, вводившийся в шихту в виде K_2CO_3 (I) и мусковита $KAl_2(OH, F)_2 \cdot AlSi_3O_{10}$ (II), подвергнутых предварительному облучению в ядерном реакторе. Активность K^{42} в I составляла около 100 *мкюри*, а во II — 30 *мкюри*. Период полураспада в обоих случаях составил 12,4 часа, при распаде K^{42} выделялось β-излучение двух спектров с максим. величинами энергий 3,58 *Мэв* (75%), и 2,04 *Мэв* (25%), а также γ-излучение с энергией 1,51 *Мэв*. Для замера активности шихты по длине печи, в особенности в зоне спекания, были установлены Г.— М.-счетчики собственной конструкции. Установлено, что калий испаряется на расстоянии 125—130 *м* от места входа шлама в печь. В течение 110—120 мин. наблюдалось пять периодов испарения. Это означает, что примерно 80% калия, испаряясь и захватываясь потоком газов, вновь конденсируется на участке 30—55 *м* от течки, в то время как остальные 20% входят в обожженный клинкер. М. Маянц

69518. **Применение высококачественных сплавов и срок службы цементных печей. Шофер** (High alloy castings extend life of cement kilns. Schoefer E. A.), Rock Prod., 1957, 60, № 3, 80—83, 132 (англ.)

Для защиты огнеупорной футеровки вращающейся цементной печи от действия высоких т-р в загрузочном и разгрузочном концах применяются подпорные сегментные кольца из спец. жароупорных сплавов, содержащих от 19 до 32% Cr и от 8 до 22% Ni. Эти сплавы обладают повышенной стойкостью и ковкостью в условиях высоких т-р, хорошо ведут себя при переменных циклах нагрузки и т-ры и могут быть применены в восстановительной и окислительной средах, а также в атмосфере сернистых газов. Кроме того, они отличаются хорошей прочностью на истирание, что важно для разгрузочного конца печи. Сегменты крепятся болтами заподлицо. 60 печей, оборудованных этими кольцами, работают длительное время без ре-

монта. Из этого же сплава изготовляются колосники и цепи для клинкерных холодильников. Б. Левман

69519. **Приводы для мельниц сухого помола.** Уэстбрук (Transmission drives for dry grinding mills. Westbrook Francis A.), Plant, 1957, **15**, № 2, 68—69 (англ.)

Описываются некоторые новейшие механич. передаточные устройства, устанавливаемые на мельницах различных типов и размеров. Б. Левман

69520. **Самый северный завод на континенте.** **Питерсен** (Inland's new Edmonton plantmost northerly on this continent. Petersen Peter S.), Pit and Quarry, 1956, **49**, № 1, 88—89, 92—94, 97—100 (англ.)

Описан цементный з-д, расположенный в Канаде вблизи г. Эдмонтона. Годовая производительность его 153 тыс. *т*. З-д работает по мокрому способу. Обжиг клинкера производится во вращающейся печи 3,3 × × 102 *м*, отапливаемой природным газом. Клинкер, выходящий из печи, подвергается резкому охлаждению. Подробно рассмотрена технология дробильно-помольных операций. И. Смирнова

69521. **Устойчивость поверхности бетона против отслаивающего действия веществ, применяемых для удаления льда.** **Тимс** (Resistance of concrete surfaces to scaling action of ice-removal agents. Timms Albert G.), Highway Res. Board Bull., 1956, № 128, 20—50 (англ.)

Описываются методика и результаты многолетних исследований, посвященных влиянию на поверхность бетона хлористого Са и других в-в, способствующих удалению льда. Изучалось влияние повышенного воздухосодержания, а также $CaCl_2$, NaCl и парафина на такие свойства бетона, как прочность, усадка и сопротивление попеременному замораживанию и оттаиванию. Были исследованы соответствующие свойства бетонов, подвергавшихся вакуумированию. В испытаниях, проводившихся на открытом воздухе, изучалось действие указанных в-в на бетоны, приготовленные на разных цементах и с различными (по крупности) заполнителями, а также на бетоны с воздухововлекающими добавками. Испытания позволили сделать следующие основные выводы: 1) устойчивость бетонов против отслаивающего действия $CaCl_2$ и др. в-в зависит, в первую очередь, от кол-ва вовлеченного воздуха; 2) бетонные изделия, покрытые во время пропаривания защитным слоем минер. масла, показывают более высокую устойчивость против отслаивания; 3) повышению устойчивости против отслаивания способствует вакуумирование смеси; 4) наиболее низкую устойчивость против отслаивания показали бетоны, в которых в качестве заполнителя применялась зола-унос; 5) режим тепловлажностной обработки не оказывал серьезного влияния на устойчивость против отслаивания. С. Круглов

69522. **Проектирование состава и контроль качества бетона с воздухововлекающими добавками.** **Уокер, Блом** (Design and control of air-entraining concrete. Walker Stanton, Bloem Delmar L.), Cement Lime and Gravel, 1957, **31**, № 9, 442—450 (англ.)

Описаны методы проектирования состава ячеистых бетонов с воздухововлекающими добавками. Рекомендуется с повышением воздухосодержания в бетоне уменьшать расход воды. Отмечается влияние качества и расхода цемента, гранулометрич. состава заполнителя, консистенции смеси, времени перемешивания, т-ры бетонной смеси при перемешивании на кол-во вовлеченного воздуха. Описываются методы контроля воздухосодержания. Наиболее широко применялся в исследованиях так называемый весовой метод, заключающийся в определении веса бетона, абс. объема смеси и затем объема воздуха путем вычитания величины абс. объема смеси из величины относительного объема. Другой метод определения воздухосодержания основан на законе Бойля, согласно которому при постоянной т-ре объем массы газа изменяется обратно пропорционально давлению. Однако этот метод не может быть использован для бетонов с легкими или пористыми заполнителями. В этих случаях для определения воздухосодержания рекомендуется пользоваться пикнометром. С. Круглов

69523. **Влияние вовлеченного воздуха на прочность и долговечность бетона с заполнителями различной крупности.** **Клигер** (Effect of entrained air on strength and durability of concrete with various sizes of aggregates. Klieger Paul), Highway Res. Board Bull., 1956, № 128, 1—19 (англ.)

Приводятся результаты опытов по установлению влияния вовлеченного воздуха на основные свойства бетона — прочность и долговечность. Установлено, что при постоянном содержании цемента и постоянной консистенции смеси с уменьшением максим. размера зерен заполнителя вовлечение воздуха вызывает меньшее падение прочности. В смеси данной консистенции при вовлечении воздуха прочность понижается незначительно при уменьшении содержания цемента, так как в более тощих смесях значительно сокращается водосодержание. Как при влажном, так и при воздушном твердении воздухововлечение не оказывает серьезного влияния на объем и вес бетона. Во всех случаях вовлечение воздуха способствовало повышению морозостойкости бетона, причем морозостойкость повышалась с уменьшением максим. размера зерен заполнителя. С. Круглов

69524. **Влияние гидрофобизующих добавок на свойства легких бетонов.** **Попов Н. А., Татишвили А. З.** Сообщ. АН ГрузССР, 1957, 18, № 1, 59—65

Изложены результаты изучения влияния гидрофобизующих добавок, в частности мылонафта, на свойства легких бетонов. Установлено, что введение гидрофобных добавок повышает морозостойкость легких бетонов. Образцы с добавками выдержали без следов повреждений от 85 до 100 и более теплосмен (при расходе цемента в 200 *кг/м³*), аналогичные образцы без добавок (при расходе цемента 280 *кг/м³*) выдерживали лишь 45—55 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Повышение морозостойкости бетонов с добавками можно объяснить благоприятным влиянием добавки на капиллярный подсос, замедлением миграции влаги в капиллярах бетона, а также улучшением его структуры. С. Круглов

69525. **Усовершенствованный счетчик воздуха высокого давления для определения воздухосодержания в затвердевшем бетоне.** **Линдси** (Illinois develops high pressure air meter for determining air-content of hardened concrete. Lindsay J. D.), Highway Res. Board. Proc. 35. Washington, 1956, 424—434, discuss., 434—435 (англ.)

Описывается усовершенствованный аппарат для определения воздухосодержания в затвердевшем бетоне, конструкция которого базируется на применениях закона Бойля. Дается методика пользования аппаратом, который обеспечивает высокую точность контроля. С. Круглов

69526. **Определение модуля упругости бетона.** **Тейге** (Sonické zjišťování konstant elasticity v pevných prostředích. Teige K.), Vodní hospodářství, 1957, № 3, 63—78 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Описан ультразвуковой способ определения модуля упругости бетона в гидросооружениях. М. Степанова

69527. **Дополнение к статье: Тейге «Определение модуля упругости бетона».** **Тараба** (Sonické zjišťování konstant elasticity v pevných prostředích. Taraba

О.), Vodní hospodářství, 1957, № 3, 79 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Сообщаются дополнительные сведения об ультразвуковом приборе. См. предыдущий реферат.

М. Степанова

69528. Ускорение твердения бетона с помощью электрического тока. Лятомский (Przyepieszenie dojrzewania betonu za pomocą prądu elektrycznego. Latomski Teodor), Przegs. budowl., 1956, **28**, № 2, 77—78; № 10, 423—424 (польск.)

I. На основе советского опыта в Институте организации и механизации строительства начаты работы по применению электронагрева бетона. Исследуются бетоны различной пластичности, изготовленные на основе польских цементов разных марок. Опыты проводятся в лабор. и полевых условиях. Особое внимание уделяется выбору эффективных и безопасных электроприборов, пригодных для полевых работ.

II. Описываются опыты по электронагреву бетона при изготовлении лестничного марша длиной 3,35 и шириной 0,57 *м*. Нагрев производился до т-ры 60—70°. Через 6 час. прочность изделия составила ~ 50% от R_{28}. Полный цикл нагрева продолжался 16 час. Приводятся подробные данные о принятом режиме электронагрева и ходе опыта. Затраты на энергию составляют ~ 74% затрат на уголь при применении пропаривания бетона. Дальнейшие исследования показали, что продолжительность электрообработки изделия может быть сокращена до 14 час. при сохранении прочности, необходимой для транспортировки. Б. Левман

69529. Жароупорный бетон — для футеровки туннельных вагонеток. Эпштейн С., Катунин А., Строит. материалы, 1957, № 3, 33

Для футеровки туннельных вагонеток был использован жароупорный бетон следующего состава (в %): портланд-цемент марки «400» 18, лесса 18, шамотного заполнителя крупностью 5—50 *мм* 64. Полугодовая эксплуатация вагонеток показала хорошее качество футеровки. М. Маянц

69530. Производство шлаковой пемзы и возможность ее применения в качестве заполнителя легкого бетона для теплоизоляции и изготовления конструктивных элементов. Српский (Strusková pemza a možnost jejího použití pro lehčené isolačně konstrukční betony. Srnský L.), Stavivo, 1957, **35**, № 2, 45—49 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

69531. Применение литого бетона при строительстве туннелей. Зондереггер (Applications du béton projeté pour la construction de tunnels. Sonderegger A. Bull. ciment., 1957, **25**, № 14, 6 p.) (франц.)

69532. Новый заполнитель для легкого бетона. Нарижный В., Артемцев В., Строит. материалы, 1957, № 3, 34

Описана технология изготовления вспученного ячеистого материала на основе менилитовых сланцев — «карпазита» (К). Обжиг К производился в печи периодич. действия, работающей по режиму коротких вращающихся печей, а также в туннельной печи при 1200—1240°. Полученный таким образом К применялся в качестве заполнителя для бетона. Об. в. 1400—1700 *кг/м³* прочность в 2-дневном возрасте после пропарки 42—130 *кг/см²*. М. Маянц

69533. Активированный шлакопенобетон. Малуев И. И., Арабкерцева М. А. В сб.: Доменные шлаки в стр-ве. Киев, Госстройиздат УССР, 1956, 173—183

Отмечается целесообразность использования активированного («пробужденного») шлакобетона для получения стеновых камней, монолитных ленточных фундаментов, канализационных труб, бордюрных камней, легкого стенового материала в виде шлакопенобетона. Активированный бетон с течением времени интенсивно повышает свою прочность и значительно увеличивает морозостойкость. Его можно получать на базе доменных отвальных и гранулированных шлаков. Бесцементные и малоцементные «пробужденные» бетоны весьма чувствительны к тепловой обработке и требуют спец. режима пропаривания. В противном случае на изделиях появляются трещины. Приводятся параметры оптимального режима пропаривания свежеизготовленных изделий из «пробужденного» бетона. Описаны опыты по получению активированного пенобетона на основе доменного отвального шлака.

С. Круглов

69534. Добыча щебня в холмистой местности. Ленхарт (Mining a gravel mountain. Lenhart Walter B.), Rock Prod., 1957, **60**, № 2, 86—89, 138 (англ.)

Описывается новое предприятие по произ-ву заполнителей для бетона: щебня и песка, производительностью 400—500 *т/час*. Все производственные здания и установки имеют малую высоту, что позволяет свести до минимума кол-во подъемных механизмов. В целях борьбы с шумом одна дробилка установлена практически под землей, а другую намечается заключить в звуконепроницаемую оболочку. Бункеры для сухого материала прикрыты и пыленепроницаемы. Для первичного дробления установлен агрегат новой конструкции производительностью 200—250 *т/час*. Дробление производится до размера кусков < 10 *см*. Для переброски материалов широко применяются различные транспортеры, а вывозка готовой продукции производится автосамосвалами. Весовые и погрузочные устройства оборудованы кнопочным управлением. Диспетчер из центрального пункта одновременно осуществляет распределение, взвешивания и погрузку готовой продукции, а также следит за работой заборных и питающих транспортеров. Б. Левман

69535. Огнеупорный бетон в жилищном строительстве. (Исследования и рекомендации). Дутковский (Beton ogniodporny w budownictwie mieszkaniowym. (Badania i zalecenia). Dutkowski Józef), Przegl. budowl., 1956, **28**, № 6, 246—249 (польск.)

Исследовались некоторые физ. свойства огнеупорных бетонов (ОБ). Проводились испытания прочности образцов огнеупорных бетонов (ОБ) при сжатии и устойчивости под действием резких или постепенных изменений т-ры (в пределах до 700°), а также огнеупорности под нагрузкой и сопротивления усадке (в пределах т-р 100—700°). Образцы подвергались пропариванию или автоклавной обработке. Автоклавные ОБ обладают более высокой устойчивостью при повышенных т-рах, чем пропаренные. Рекомендуется состав ОБ на основе польских цементов марки «350» с расходом вяжущего 300 *кг/м³*. Б. Левман

69536. Теплоизоляционные бетоны для высоких температур. Янкелев Л. Ф., Энергох-во за рубежом, 1957, № 1, 53—54

Приводятся технология изготовления легких заполнителей и свойства теплоизоляционных бетонов.

М. Степанова

69537. Морозостойкость бетона с повышенными добавками хлористых солей. Защепин А. Н., Овчаров В. И., Бетон и железобетон, 1956, № 12, 432—434

Исследовалась морозостойкость (М) бетонов (Б) состава 1 : 2,13 : 4,3 при В/Ц 0,55—0,53 на Воскресенском и Белгородском цементах с добавками NaCl и $CaCl_2$. М оценивалась по потере в весе и прочности (при сжатии и изгибе) образцов, хранившихся в морозильной камере или в естественных зимних условиях после 50—260 циклов замораживания и оттаивания. При добавлении более 16% солей к воде затворения Б имеют пониженную М. Б с добавкой одного NaCl имеют более низкую М, чем Б с добавкой $CaCl_2$ или совместной добав-

кой обеих солей. Наибольшую М показали Б на Белгородском цементе с малым содержанием солей ($CaCl_2$ или совместная добавка NaCl и $CaCl_2$). В. Довжик

69538. Перспективы применения высокопрочных бетонов из жестких бетонных смесей. Скрамтаев Б. Г., Сорокер В. И., Бетон и железобетон, 1956, № 12, 417—421

69539. Ускоренный способ определения прочности бетона. Акройд, Смит-Гандер (Accelerated curing of concrete test cubes. Akroyd T. N. W., Smith-Gander R. G.), Engineering, 1956, **181**, № 4699, 153—155 (англ.)

Предлагается ускоренный способ определения прочности бетона. Сформованные обычным способом бетонные образцы после хранения в комнатных условиях от 15 мин. до 4 час. помещаются в воду (т-ра 50—70°). Затем вода доводится до кипения. Образцы рекомендуется испытывать сразу же по окончании тепловой обработки и не позднее часовой выдержки. Приведены опытные данные, показывающие влияние на прочность образцов длительности выдерживания их до и после тепловой обработки, длительности цикла тепловой обработки и т-ры воды. П. Зильберфарб

69540. Настоящее и будущее легких заполнителей. Роуэн (Lightweight aggregate-present and future. Rowen Allen R.), Mining Engng, 1956, 8, № 11, 1103—1104 (англ.)

Рассматривается вопрос о перспективах произ-ва в США различных легких заполнителей (ЛЗ). Применяются два агрегата для изготовления искусств. ЛЗ: вращающаяся печь и спекательная решетка. До сих пор преобладал первый агрегат, однако экономически более выгоден второй, поскольку спекательная решетка отличается высокой термич. эффективностью, дает до 2000 *т* ЛЗ в день и обслуживается 1 рабочим. Расход энергии одинаков при обоих способах.

Большое кол-во ЛЗ идет на изготовление монолитного бетона. Намечается новая область использования ЛЗ — дорожный асфальтобетон. Б. Левман

69541. Можно ли усовершенствовать перемешивание бетона? Шор (Concrete mixing-can it be improved? Shore William J.), Rock Prod., 1957, **60**, № 3, 171, 182, 186 (англ.)

Описан метод перемешивания бетонных смесей, обеспечивающий быстрое и равномерное распределение цемента по всей смеси. С. Круглов

69542. Методы испытаний бетонной кровельной плитки и технические требования на нее. Бергстрём (Synpunkter på provningsmetoder och kvalitetskrav för betongtakpannor. Bergström Moje. Medd. Statens provningsanstalt, 1957, № 120, 12 s.) (шведск.; рез. англ.)

Изложены результаты испытаний бетонных кровельных плиток. Рекомендуется испытывать кровельные плитки на водонепроницаемость, механич. прочность (изгиб) и в отдельных случаях на морозостойкость. К. Герцфельд

69543. Из опыта применения доменных отвальных шлаков в строительстве. Пухальский Г. В., Доляновскй В. К., Строит. пром-сть, 1957, № 3, 34—37

При применении в качестве крупного заполнителя рядового шлакового щебня с об. в. 1,28, содержащего ~30% пористых зерен, и при нормальном расходе цемента могут быть получены бетоны удовлетворительных марок. Т. Ряховская

69544. Механическая прочность блоков из ячеистых бетонов и кладки из них. Левин Н. И., Бюл. строит. техники, 1957, № 3, 4—8

Описываются исследования, проведенные ЦНИПС, по изучению основных механич. свойств ячеистых бетонов. Установлено, что зависимость между марками ячеистых бетонов и сопротивлениями изгибу, срезу и растяжению может быть выражена ф-лами: $R_{изг} = 0{,}22R^{вс}_{куб}$; $R_{срез} = 0{,}2R^{вс}_{куб}$; $R_{раст} = 0{,}11R^{вс}_{куб}$ (где $R_{изг}$; $R_{срез}$ $R_{раст}$ — сопротивление образцов изгибу, срезу и растяжению; $R^{вс}_{куб}$ — предел прочности при сжатии кубов в воздушно-сухом состоянии. Исследованиями доказано, что марка р-ра оказывает решающее влияние на начальный модуль упругости кладки из крупных пенобетонных блоков. Опыты показали, что применение ячеистых бетонов в конструкциях, сочетающих несущие и теплоизоляционные функции, является наиболее эффективным. С. Круглов

69545. Изготовление блоков из пробужденного на бегунах шлакобетона и применение их на строительстве. Вольф, Леонович, Вежбицкий (Opis wykonania bloków z żużlobetonu wzbudzonego na gniotowniku obiegowym wbudowanych w budynku doświadczalnym Praga II. Wolf Józef, Leonowicz Roman, Wierzbicki Jerzy), Przegl. budowl., 1956, **28**, № 1, 42—46 (польск.)

Были изготовлены 18 больших опытных блоков из пробужденного на бегунах шлакобетона (ШБ) для испытания их на строительстве здания, осуществляемого индустриальными методами. В качестве вяжущего был взят портландт-цемент трех разных з-дов. Расход цемента 112—135 *кг/м³* бетона. Результаты испытаний подтвердили целесообразность применения в строительстве блоков из ШБ, изготовленных с соблюдением технологич. норм. Б. Левман

69546. Изготовление сборных элементов для опытного дома в районе Праги. Колодко (Prefabrykacja elementów doświadczalnego budynku na Pradze. Kołodko Włodzimierz), Przegl. budowl., 1956, **28**, № 1, 12—20 (польск.)

Описывается процесс изготовления сборных крупноразмерных элементов для строительства опытного дома в районе Варшавы — Праге. Для выпуска крупных деталей на з-де выделен спец. цех, оборудованный двумя стендами 4,2 × 9,0 *м*. Детали изготовляются из шлакобетона с расходом цемента 300 *кг/м³*. Бетонная смесь подвергается поверхностной вибрации. В отдельных случаях применяются глубинные вибраторы. Формы для стеновых блоков изготовлены из листового железа толщиной 3 *мм*. Режим пропаривания составляет (в час.): предварительная выдержка 4, подогрев до 35° — 3, подогрев от 35 до 80° — 3, выдержка при 80° — 5, охлаждение до нормальной т-ры — 5. Б. Л.

69547. О повышении прочности бетона в сборных деталях, изготовляемых с пропариванием. Капкин М. М., Бетон и железобетон, 1956, № 11, 405—407

Опыты по изучению влияния пропаривания (П) на прочность бетонов, изготовляемых на сульфатостойком портланд-цементе марки «400» с содержанием C_3S 48%, C_2S 29%, C_3A 5% и C_4AF 18%, проводились на смесях с расходом цемента 370—270 *кг/м³* и В/Ц 0,3—0,6. Были изучены 5 режимов П продолжительностью 22 и 10 час. с различной скоростью подъема и спуска т-ры и длительностью изотермич. прогрева. Наилучшие результаты дали режимы (в час.) 8—10—4 и 4—14—4, при которых прочность бетона после П равнялась прочности бетона нормального 28-дневного твердения и превышала ее при последующем твердении в течение 28 дней. В 3-месячном возрасте прочность пропаренных образцов также превышала прочность образцов 3-месячного нормального твердения. По сравнению с нормальным твердением при П по оптимальному режиму повышается коэф. эффективности использования сульфатостойкого цемента в бетоне. В. Довжик

69548. Устаревшее оборудование для пропаривания — причина отставания производства бетонных блоков. Шор (Moderne block making hampered by

antiquated curing equipment. Shore William J.), Pit and Quarry, 1956, 49, № 1, 311—312, 317 (англ.)

Камеры пропаривания не подвергались усовершенствованию с 1930 г. Расход топлива в неизолированных камерах в 2,5 раза больше, чем в изолированных. Для получения одинакового эффекта пропаривания нагрев в неизолированной камере должен составлять 77°, а в изолированной 63°, а расход пара соответственно 375 и 250 *кг/час*. Установлено, что сравнительно более низкая т-ра и высокая относительная влажность положительно влияют на прочность бетона. И. Смирнова

69549. **Теплотехнические характеристики шлаковых материалов и изделий. Эпштейн А. С.** В сб.: Доменные шлаки в стр-ве. Киев, Госстройиздат УССР, 1956, 380—386

Коэф. теплопроводности (КТ) бетонов зависит от вида вяжущего. Замена портланд-цемента шлакопортландским или шлаковым бесклинкерным цементом снижает значение КТ соответственно на 21 и 38%. М. Маянц

69550. **Гидравлическая самоустанавливающаяся опора. Картер** (Hydraulic self-aligning seating. Carter A. C.), Engineer, 1956, **202**, № 5247, 232—234 (англ.)

Прочность материалов, особенно неоднородных, напр. бетона, зависит от условий испытания. Для равномерной передачи нагрузки на бетонные образцы-кубы при их испытании на сжатие пресс снабжают шаровой опорой. Исследование показывает, что при нагрузках до 200 *т* шаровая опора должна иметь диам. 450 *мм* и высокую точность обработки. Автор предлагает конструкцию более простой гидравлич. опоры и U-образного уплотнительного кольца для нее. Приведены сравнительные результаты испытания бетонных образцов на прессах, оборудованных шаровой и гидравлич. опорами. И. Смирнова

69551. **Усадка и термические напряжения в кладке из бетонных блоков. Копленд** (Shrinkage and temperature stresses in masonry. Copeland R. E.), J. Amer. Concrete Inst., 1957, № 8, **28**, 769—780 (англ.)

На основе эксперим. данных даются рекомендации по уменьшению усадки и температурных трещин бетонной кладки: 1) сокращение остаточной деформации от усадки путем применения жестких смесей при изготовлении блоков; 2) уменьшение образования трещин с помощью различных способов армирования; 3) соединение стеновых деталей таким образом, чтобы в кладке не возникало напряженное состояние. Подробно описаны методы контроля деформаций от усадки и термич. напряжений. С. Круглов

69552. **Качество цемента и предварительно напряженный бетон. Детко** (Jakość cementu a beton wstępnie sprężony. Detko Władysław), Cement. Wapno, Gips, 1957, **13**, № 2, 25—30 (польск.)

Излагаются основные положения, касающиеся изготовления предварительно напряженного бетона (ПНБ). Польским стандартом на железобетон установлен верхний предел расхода цемента в 550 *кг/м³*. Применение быстротвердеющего и высокопрочного цемента позволит получить высококачеств. ПНБ с меньшим расходом вяжущего. Для этой цели могут быть использованы польские цементы «350» и «400», расход которых при изготовлении ПНБ не превышает 400—450 *кг/м³*. Однако исследования, проводившиеся в этой области, еще недостаточны для разработки норм и рекомендаций. В первую очередь необходимо изучить вопрос о поведении быстротвердеющего цемента в изделиях из ПНБ. Б. Левман

69553. **К вопросу об усталости бетона при многократных циклах чередующихся воздействий окружающей среды. Попов Н. А., Невский В. А.,** Сб. Моск. инж.-строит. ин-та, 1957, № 15, 73—90

При циклич. изменениях т-ры и влажности окружающей среды в бетоне возникают физ.-хим. изменения, определяющие протекание двух противоположных процессов: уплотнения и упрочнения бетона или отдельных его зон новообразованиями и возникновения дефектов в структуре бетона. Общим физ. признаком преобладания деструктивных процессов является накопление необратимых деформаций расширения. Применение напряженной арматуры повышает стойкость поверхностных слоев бетонных сооружений. М. Маянц

69554. **Исследование трещиноустойчивости железобетона.**— (Control of cracks in reinforced concrete.—), Indian Concrete J., 1957, **31**, № 1, 26—27 (англ.)

Описывается исследование, проведенное Национальным бюро стандартов (Вашингтон), с целью изучения трещиноустойчивости под нагрузкой железобетонных балок и плит. Испытания в целом показали, что трещиноустойчивость железобетона повышается при увеличении числа арматурных стержней. При повышении сцепления между бетоном и арматурой (путем профилирования стержней или увеличения связывающей способности бетонной смеси) трещиноустойчивость может быть повышена на 20—40%. С. Круглов

69555. **Об улучшении свойств асфальтового бетона добавками поверхностноактивных веществ. Рыбьев И. А.,** Сб. Моск. инж.-строит. ин-т, 1957, № 15, 153—167

Добавки поверхностноактивных в-в улучшают сцепление минер. составляющих асфальто-бетона с битумом. Изложны результаты исследований по гидрофобизации минер. материалов. Наиболее активными гидрофобизаторами являются: соапсток с известью, метилсиликанат, ферронафт и олеиновая к-та. В производственных условиях целесообразно вводить активные добавки в битум. М. Маянц

69556. **Ремонт дорожных бетонных покрытий. Фелт** (Resurfacing and patching concrete pavements with bonded concrete. Felt Earl J.), Highway Res. Board. Proc. 35. Washington, 1956, 444—469 (англ.)

Описывается способ восстановления верхнего слоя старых бетонных покрытий шоссейных дорог. Основные факторы, которые следует учитывать при ремонте дорожных покрытий: 1) прочность старого бетона и 2) чистота его поверхности. Бетон, применяемый для ремонта, должен обладать высоким содержанием цемента и хорошей удобоукладываемостью. Описываются технич. способы достижения хорошего сцепления старого бетона со свежеуложенным. С. Круглов

69557. **Гравийно-эмульсионное покрытие как средство улучшения дорог путем защиты несущего гравийного слоя с помощью битума. Гертнер** (Die Kies-Emulsionsdecke als einfache Straßenbefestigung und bituminöse Sicherung von Kiestragschichten. Gärtner Fritz), Strassen- und Tiefbau, 1957, **11**, № 3, 136—138 (нем.)

Описан опыт улучшения дорог с использованием местных материалов и битумной эмульсии, содержащей 60% битума. М. Маянц

69558. **Физические свойства асфальта в тонких пленках. Мак** (Physical properties of asphalts in thin films. Mack Charles), Industr. and. Engng Chem., 1957, **49**, № 3, Part 1, 422—427 (англ.)

Измерялась прочность пленок асфальта, являющегося связующим в дорожных покрытиях из черных вяжущих. Прочность пленки линейно увеличивается с ее толщиной до максимума и затем уменьшается. Прочность также возрастает с увеличением поверхностного натяжения. Оптимальная толщина пленки увеличивается с возрастанием вязкости асфальта.

Так как последняя изменяется с т-рой, оптимальная толщина пленки зависит от т-ры. При толщине пленки 0,02—0,007 *см* асфальт ведет себя как твердое в-во. Максим. прочность асфальтовой пленки составляет 15 $кг/см^2$ и пленки из каменноугольной смолы 19,4 $кг/см^2$. Оптимальная толщина пленки в асфальто-песчаной смеси для исследованных асфальтов составляет 0,0039 и 0,00532 *см*. И. Смирнова

69559. **Влияние добавок на долговечность цементных растворов при знакопеременных напряжениях. Кузнецов А. П.,** Изв. Куйбышевск. с.-х. ин-та, 1957, **12**, 191—209

Добавка (Д) к цементу опоки или нейтрализованной воздухововлекающей смолы (препарат «СНВ») повышает ударную вязкость цементно-песчаного р-ра. Для каждого вида Д существуют определенные В/Ц, при которых их применение целесообразно, причем внутри этого интервала каждому В/Ц соответствует оптимальная дозировка Д. М. Маянц

69560. **Улучшение водонепроницаемости цементно-песчаного раствора. I. Догра, Уппал, Капур** (Waterproofing cement-sand mortar — I. Dogra R. N., Uppal I. S., Kapur B. P.), Indian Concrete J., 1957, **31**, № 1, 9—11 (англ.)

Наряду с известными гидрофобными добавками, как стеараты и олеаты кальция, аммония, алюминия и натрия, авторы применили для получения водонепроницаемой цементно-песчаной штукатурки натриевое мыло (НМ). Изучалось влияние добавки НМ на капиллярный подсос, водонепроницаемость и прочность р-ров различного состава (Ц : П — от 1 : 2 до 1 : 6). Сухое НМ вводилось в воду затворения и добавлялось к р-ру в дозировках от 0,1 до 1,0% (от веса цемента). Р-р изготовлялся из обыкновенного портланд-цемента и песка с МК = 1,17. Водонепроницаемость более жирных р-ров достигалась при добавке 0,25% НМ. Для тощих р-ров дозировка НМ до 1,0% недостаточна. Даже малые дозировки НМ (0,25—0,5%) прекращают капиллярный подсос во всех р-рах. Прочность р-ров при введении НМ понижается. Более чувствительны в этом отношении тощие р-ры. Сверх определенного предела (0,5% НМ для жирных р-ров и 0,25% НМ — для тощих) добавка практически перестает снижать прочность на сжатие. Б. Левман

69561. **Изменение свойств цементных растворов при воздействии многократных увлажнений — высушиваний. Горшков П. С.,** Сб. Моск. инж.-строит. ин-т, 1957, № 15, 91—102

Многократные циклы увлажнения — высушивания вызывают в цементных р-рах как деструктивные изменения, связанные с возникновением знакопеременных напряжений в поверхностном слое материала, так и конструктивные изменения в результате дальнейшей гидратации цементных зерен, образования карбонатной пленки, уплотнения и перекристаллизации продуктов гидратации и т. д. Одной из основных причин преимущественного развития деструктивных процессов является быстрое старение гелевой составляющей цементного камня. М. Маянц

69562. **О требованиях к качеству асбестоцементных изделий. Обзор иностранных стандартов. Фезельбаум В.,** Строит. материалы, 1957, № 3, 35—36

Приведены требования стандартов США, Англии, Венгрии, Австрии, Чехословакии, Голландии и ряда других стран на волнистые асбоцементные листы и напорные трубы. М. Маянц

69563 Д. **Выбор рациональной конструкции смесителя для приготовления жестких бетонных смесей. Исаченко А. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н. Ленингр. инж.-строит. ин-т, Л., 1957

69564 П. **Методы кондиционирования и обработки извести. Корсон** (Methods of conditioning and treating lime and product thereof. Corson Bolton L.), [G. and W. H. Corson, Inc.]. Канад. пат. 517577, 18.10.55

Патентуется способ изготовления сухой гидратированной извести, обладающей улучшенными свойствами и в том числе повышенной пластичностью. Гидратация производится при т-ре выше 100°, повышенном давлении и в присутствии большого избытка жидкой фазы, который обеспечивает полную гидратацию. Избыток воды удаляется при помощи его мгновенного испарения за счет выделяющейся теплоты гидратации. И. Смирнова

69565 П. **Метод кальцинирования ила, содержащего известь. Томпсон** (Method of calcining lime bearing sludges. Thompson Robert B.) [Dorr-Oliver Inc.]. Пат. США 2738182, 13.03.56

Патентуется способ получения гранул извести заданной величины путем кальцинации ила в реакторе в «кипящем» слое (в восходящем токе горячего газа). В качестве промотора, облегчающего образование гранул, может служить в-во, т-ра плавления которого ниже т-ры разложения обрабатываемого материала. И. Смирнова

69566 П. **Способ изготовления безводного силиката кальция и продукты, полученные этим способом** (Procédé de préparation de silicate de calcium anhydre et produits obtenus par ce procédé) [Owens-Illinois Glass Co.]. Франц. пат. 1111210, 23.02.56

Способ заключается в нагревании пористого силиката $5CaO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$ до т-ры $\geqslant 760°$ в течение времени, достаточного для выделения свободной и связанной воды. Получаемый продукт имеет состав, отвечающий ф-ле $CaO \cdot SiO_2$. Он обладает пористой кристаллич. структурой. Объем пор превышает объем кристаллов. Предлагается способ получения пористого кристаллич. материала, отвечающего по составу ф-ле $5CaO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$. Реагирующая смесь состоит в основном из извести, кремнезема и воды. Кол-во воды равно 4,5—0,75-кратному весу твердой фазы, соотношение между CaO и SiO_2 равно 1 : 1. Смесь подвергается давл. > 8.8 $кг/см^2$ и нагреву выше 173°. И. Смирнова

69567 П. **Составы из штукатурного гипса с большим расширением. Хейуэрт** (High expansion plaster compositions. Haworth Holly G.) [Certainteed Products Corp.]. Пат. США 2741562, 10.04.56

Патентуются составы быстросхватывающегося и сильно расширяющегося штукатурного гипса, содержащие (в вес. %) высокопрочный штукатурный гипс 96—99, порошкообразный костяной клей (0,30—0,90), порошкообразный NaF (0,20—0,35) и тонкоизмельченный схватившийся гипс (0,50—4,00). И. Смирнова

69568 П. **Способ охлаждения и обработки цементного клинкера. Оберг, Хьюмс** (Cooling method and apparatus for processing cement clinker. Oberg Bertil Nils, Humes William Y. Conn) [Monolith Portland Cement Co.]. Пат. США 2721806, 25.10.55

Патентуется технологич. схема и оборудование для подачи цементного клинкера из печи на конвейер, для охлаждения клинкера за счет косвенного теплообмена с охлаждающей жидкостью на конвейере, для дробления клинкера, смешения его с гипсом, для транспортирования и охлаждения цемента. И. Смирнова

69569 П. **Усовершенствование формования магнезиальных цементов. Верднье-Дюфур** (Perfectionnement au moulage des ciments magnésiens. Verdier-Dufour Jean-François-Marie). Франц. пат. 1110331, 10.02.56

Патентуется способ формования изделий, состоящих из инертной основы (дерева и др.) и покрытых магне-

зиальным цементом, в формах под давлением порядка 100 *кг/см²* при т-ре до 100—120°. И. Смирнова

69570 П. **Армированные цементные изделия и способ их изготовления. Бифелд, Брисли** (Reinforced cement products and method of making the same. Biefeld Lawrence P., Brisley Frank O.)[Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2738285, 13.03.56

Патентуется способ изготовления изделий из неорганич. гидравлич. вяжущего, армированного стекловолокном (8—18 вес.%) и коротковолокнистым асбестом (10—15 вес.%). Последний вводится для предотвращения свивания стеклянных волокон и образования шариков. И. Смирнова

69571 П. **Теплообменник с чашей** (Échangeur de température à cuve) [Miag Mühlenbau und Industrie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1108627, 16.01.56

Предлагаемые конструкции теплообменников непрерывного действия для твердых материалов основаны на теплообмене между газом и твердым в-вом в противотоке. В качестве теплоносителя могут служить отходящие газы печи. Теплообменники могут быть применены для изготовления гранул в цементном произ-ве и в произ-ве извести. И. Смирнова

69572 П. **Способ и состав для нанесения покрытий на стены и полы** (Procédé pour poser directement sur les murs et les planchers des matériaux de revêtement, composition permettant la mise en oeuvre de ce procédé et revêtement obtenu par ce procédé) [Revetlux]. Франц. пат. 1108016, 9.01.56

Предлагается способ быстрого и непосредственного нанесения тонким слоем спец. клея, состоящего из цемента, извести и казеина, на керамич., фаянсовую, стеклянную или эмалированную плитку, которая затем накладывается на стену или пол и находится под давлением 20—30 мин., после чего остатки клея счищаются. Этот клей представляет собой белый порошок, замешиваемый на воде и содержащий (в вес. ч.): цемента 5—10, извести 2—8, меловой краски 0,5—2. Клей быстро схватывается, высыхает и обладает хорошей герметичностью. С. Иофе

69573 П. **Способ изготовления нового бетона и изделий из него. Хаджян** (Procédé de fabrication d'un nouveau béton et produit industriel en résultant. Hacyan Migirdiç). Франц. пат. 1111075, 22.02.56

Патентуется способ изготовления долговечного, непроницаемого бетона с блестящей поверхностью. Для этой цели ¼ вес. ч. мелкого заполнителя нагревают до 80° и помещают в бетономешалку, куда добавляют расплавленный парафин из расчета 20 *г* на 1 *кг* заполнителя и производят перемешивание. Затем обработанный заполнитель охлаждают, добавляют к остальной порции заполнителя, изготовляют бетонную смесь обычным способом и формуют изделия. Через 2 месяца изделия нагревают до 80°, погружают в расплавленный парафин, нагретый до 100°, и выдерживают до полной пропитки. Поверхность пропитанных и охлажд. изделий очищают полностью. И. Смирнова

69574 П. **Легкий плавающий бетон. Берк** (Light weight flowable concrete composition. Burke William T.). Пат. США 2721805, 25.10.55

Способ заключается во введении в камеру смешения гранулированного водой доменного шлака с высоким содержанием извести и легкого шлакового заполнителя. Кол-во гранулированного шлака должно составлять не более половины кол-ва шлакового заполнителя. К указанной смеси добавляются портланд-цемент и вода, и производится перемешивание. И. Смирнова

69575 П. **Строительные детали и способ их формовки. Эйзенхут, Гобит, Зигль** (Structural elements and process of forming the same. Eisenhut Franz, Gobiet Viktor, Siegl Adolf) [Gelsenkirchener Bergwerks A.-G.]. Пат. США 2738287, 13.03.56

Патентуется способ изготовления строительных деталей, которые являются атмосферо- и кислотостойкими, а также устойчивыми против воздействия бактерий, насекомых и против прорастания. Эти детали изготовляются из обычных порошкообразных строительных материалов в качестве наполнителя и битумного вяжущего. Наполнитель смешивается с водн. эмульсией битума, суспензией глины и эмульсией полициклич. ароматич. углеводорода (имеющего ⩽3 колец) в кол-ве⩾0,5% от веса эмульсии. Из перемешанной однородной массы формуют изделия. И. Смирнова

См. также: Определение MgO в цементе 69134

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

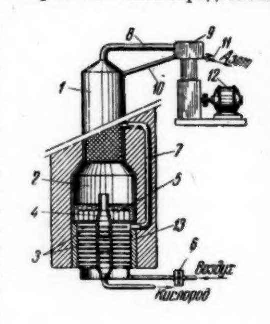
Редактор *В. Г. Фастовский*

69576. **Разделение газовых смесей методом термодиффузии. Томас, Уоткинс** (The separation of common gases by thermal diffusion. Thomas W. J., Watkins S. B.), Chem. Engng Sci., 1956, **5**, № 1, 34—49 (англ.; рез. франц.)

В четырех термодиффузионных колонках (ТК) концентрич. типа исследован процесс разделения бинарных смесей H_2CO_2; $H_2 - CO$; $CO - CO_2$; $O_2 - N_2$. Три ТК имели длину $L = 1{,}83$ *м* каждая и кольцевые зазоры, соответственно равные 3,58 *см*, 1,8 *см*, 0,48 *см*, четвертая ТК имела длину $L = 4{,}57$ *м* и ширину кольцевого зазора $W = 2{,}15$ *см*. Разность т-р ΔT в опытах не превышала 355° K для всех смесей. Исследовано влияние на эффективность разделения размеров ТК, разности т-р поверхностей, конц-ии и скорости отбора. Установлено, что ур-ния, полученные при изучении процесса разделения изотопич. смесей в определенных пределах, применимы также к разделению обычных газовых смесей. Турбулизация потока в ТК уменьшает обогащение, но это уменьшение компенсируется увеличением степени разделения за счет уменьшения эффективной ширины кольцевого зазора. Р. Артым

69577 П. **Ректификационная колонна** (Colonne à rectifier) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1110314, 10.02.56

Воздухоразделительная установка состоит из насадочной ректификационной колонны *1*, в нижней части которой находится испаритель *2*. Непосредственно к *2* примыкает теплообменник, выполненный в виде ряда плоских металлич. дисков *3* с отверстиями, находящихся в термич. контакте с центральной трубой *4*, которая служит для вывода газообразного O_2 из *2*. С *4* связана также металлич. ребристая поверхность *5*, погруженная в жидкий O_2 и служащая нагревательным элементом для испарения O_2. Атмосферный воздух подается воздуходувкой *6* в теплообменник, где происходит его охлаждение при омывании холодных *3* до т-ры —182°; при этом тепло расходуется на испарение жидкого O_2 в *2* и нагревание продукционного газообразного O_2. Одновременно происходит очистка воздуха от влаги и



углекислоты, которые вымерзают на *3*. Охлажд. воздух по трубке *7* вводится в *1*, где происходит его ректификация. Для образования азотной флегмы газообразный N_2 выводится из *1* сверху по трубе *8* и поступает в теплообменник газовой холодильной машины *9* (РЖХим, 1956, 11799, 42040), где может быть получена т-ра —200° и ниже; происходит сжижение N_2, который возвращается по трубке *10* на орошение *1* и выводится в виде жидкости по трубке *11* как продукт. Машина приводится в действие электродвигателем *12*. Для периодич. очистки *3* от льда и твердой углекислоты снижается кожух *13*. Ю. Петровский

69578 П. **Способ отогрева газоразделительных установок. Шиллинг** (Method for defrosting gas separation systems. Schilling Clarence J.) [Air Products Inc.]. Канад. пат. 523891, 17.04.56

Описывается способ отогрева воздухоразделительной установки для удаления из нее отложившихся на холодных поверхностях твердой углекислоты и влаги. Отогрев производится воздухом (В), который сжимается и проходит через переключающиеся теплообменники, охлаждаясь при этом до такой т-ры, при которой из него выделяется практически вся влага. Затем В направляется в отогреваемую установку, а выходя из нее поступает в переключающиеся теплообменники, где нагревается, вызывая охлаждение сжатого В. Для поддержания на входе в теплообменники постоянной т-ры обратного потока В часть сжатого охлажд. В поступает в детандер, где т-ра его понижается; расширенный холодный В смешивается с обратным потоком В на входе в теплообменник, обеспечивая получение нужной т-ры. Кол-во В, направляемое для расширения в детандер, регулируется в зависимости от т-ры обратного В, идущего в теплообменник. Ю. Петровский

См. также: Ур-ние состояния реальных газов 68290

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

69579. **Качественная характеристика естественных вод по электропроводности. Воробьев Н. И.,** Тр. Саратовск. автомоб.-дор. ин-та, 1956, № 14, 417—426

Метод основан на различном изменении эквивалентной электропроводности различных солей при разбавлении. Воды кальциево-магниево-сульфатного типа при разбавлении вдвое дают наибольшее изменение эквивалентной электропроводности (порядка 7—8%), воды натриево-хлоридного типа — наименьшее (порядка 2—3%), смешанные воды — среднее. По двухкратному измерению электропроводности можно судить о типе воды. В водах, содержащих ионы HCO_3^- в конц-ии > 25% от суммы всех анионов, необходимо определять их конц-ию и вносить соответствующие поправки, значение которых приведено в работе. М. Жукова

69580. **Определение щелочности воды с метиловым пурпурным взамен метилового оранжевого. Фрей** (Methyl purple vs methyl orange in alkalinity titrations. Frey Ralph W.), Water and Sewage Works, 1956, 103, 15 June, 195 (англ.)

Сравнительные опыты по титрованию природных вод и СВ с метиловым пурпурным (МП) и метиловым оранжевым (МО) показали, что переход окраски МП в конечной точке титрования более резкий, чем у МО. МП рекомендуется в качестве индикатора при определении щелочности воды. А. Смирнов

69581. **Исследование загрязнения рек. Определение самоочищающей способности. Леклер, Божан, Девламинк** (Étude de la pollution des rivières. Calcul et mesure de la capacité d'autoépuration à l'égard des matières organiques fermentescibles. Leclerc Edm., Beaujean P., Devlaminck F.), Rev. techn. luxembourg., 1956, 48, № 3, 174—177 (франц.)

Краткое изложение существующих теорий. Н. Ваксберг

69582. **Опыты по определению токсичности комплексных цианидов в отношении рыб. Дудоров** (Some experiments on the toxicity of complex cyanides to fish. Doudoroff Peter), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 8, 1020—1040 (англ.)

Исследовано влияние процесса образования комплексных цианидов Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Fe^{2+} на токсичность (Т) CN^-. При больших значениях константы нестойкости (КН) комплексных ионов процесс комплексообразования очень мало влияет на Т исходных р-ров (цианиды Zn^{2+} и Cd^{2+}). Образование цианида Ni^{2+}, имеющего меньшую величину КН, в щел. среде резко снижает Т исходных р-ров. В кислой среде цианид Ni^{2+} разрушается и его Т может возрасти в ~ 10 раз при изменении pH с 7,8 до ~ 7,5. Разбавление, повышая диссоциацию комплексных ионов, повышает их Т. Показано, что на обезвреживание исходных р-ров, помимо КН комплексных ионов, сильно влияет кинетика их образования. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в конц-ии 10 *мг/л* (в расчете на CN^-) безвредны, р-р же с конц-ией CN^- 0,33 *мг/л*, к которому добавлен незначительный избыток (против теоретич.) Fe^{2+}, оказался сильнотоксичным даже после 3-часового стояния до посадки в него рыб. Влияние кинетики образования особенно заметно в сильноразб. р-рах. Указывается на возможность использования процесса образования комплексных цианидов для обезвреживания СВ, содержащих как CN^-, так и токсичные ионы тяжелых металлов (Cu^{2+}). М. Лапшин

69583. **Случайное загрязнение октиловым спиртом источников водоснабжения в Северной Каролине. Блейсделл** (Accidental pollution of North Carolina water supply by octyl alcohol. Blaisdell F. Rodwell), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, 48, № 8, 1052—1054 (англ.)

Опрокинутый во время ж.-д. катастрофы вагон с 3000 *л* октилового спирта вызвал загрязнение источников водоснабжения, которое было обнаружено по появлению запаха и вкуса. Описаны мероприятия по предохранению населения от употребления загрязненной воды. Е. Дианова

69584. **Графическое изображение ионного состава и предполагаемого сочетания анионов и катионов в естественных водах. Воробьев Н. И.,** Тр. Саратовск. автомоб.-дор. ин-та, 1956, № 14, 427—430

Предложен метод графич. изображения солевого состава природных вод. На одной стороне квадрата откладывают процент *мг-экв* различных катионов; на перпендикулярной — *мг-экв* анионов. Площади, выделяемые пересечением соответствующих ординат и абсцисс, отвечают процентному содержанию различных гипотетич. солей. М. Жукова

69585. **Проблемы проектирования и эксплуатации небольших водопроводных станций. Лейтроп** (Design and operating problems in small plants. Lathrop Thomas R.), Water and Sewage Works, 1956, 103, 15 June, 183—184 (англ.)

Отмечаются следующие особенности небольших (производительность < 2000 *м³/сутки*) станций. Наличие медленных фильтров, промывка которых часто осуществляется вручную с предварительным разрыхлением поверхности песка. Необходимость механич. перемешивания воды в камерах р-ции. Применение

для обеззараживания воды хлорной извести. При подаче воды непосредственно в сеть насосом, необходимо включать последний иногда каждую минуту с единовременной работой 10—15 сек. О. Болотина

69586. **Вопросы экономики строительства водопроводных станций с осветлителями и без осветлителей. Фоснот, Уилкокс** (High-rate and conventional water treatment plants. Foston H. R., Wilcox A. L.), Southwest Water Works J., 1956, 38, № 5, 10—16 (англ.)

Приведен анализ строительной стоимости 10 водопроводных станций производительностью до ~40 000 *м³/сутки*. Во всех случаях стоимость станций, имеющих осветлители, меньше, чем стоимость станций с обычной схемой очистки воды: смеситель, камера р-ции, отстойники, фильтры. Л. Фальковская

69587. **Теоретические основы коагуляции в процессах водообработки. Хейни** (Principles of flocculation related to water treatment. Haney Paul D.), J. Hydraul. Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1956, № 4, 1036-1—1036-11 (англ.)

Приведены условия применения и ур-ния гидролиза различных коагуляторов. Рассмотрены факторы, влияющие на процесс коагуляции: величина pH, солесодержание воды, т-ра, время, наличие вспомогательных в-в, обменная емкость удаляемых глинистых частиц, интенсивность перемешивания. Перемешивание обычно производят со скоростью 0,27—0,46 *м/сек*. Оптимальные условия процесса устанавливают опытным коагулированием. О. Мартынова

69588. **Экспериментальное определение коагулируемости и кинетики коагуляции в поверхностных водах. Новак** (Experimentelle Bestimmung der Koagulation und ihrer Kinetik in Oberflächenwässern. Novák Zdenek), Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1956, 6, № 5, 146—149, 158 (нем.)

Эффект коагуляции может оцениваться по показателям: 1) физ. (цветность, мутность, прозрачность и электропроводность); 2) физ.-хим. (pH, понижение полярографич. кислородного максимума); 3) хим. (окисляемость, $БПК_5$, остаточные конц-ии коагуляторов); 4) биологич. и бактериологич. или 5) основываться на спец. методах (электромикроскопия, спектрография, кондуктометрия, электродиализ, радиоактивность). Опыты, проведенные на водопроводной станции г. Брно, показали наличие оптимальных доз коагуляторов [$Al_2(SO_4)_3$, $Fe(SO_4)Cl$], при которых значения показателей, характеризующих качество воды (мутность, цветность, окисляемость), достигают минимума. Для большинства вод эти дозы лежат в пределах 20—120 *мг/л* и только для сильнозагрязненных поверхностных вод > 120 *мг/л*. Оптимум значений pH при коагуляции $Al_2(SO_4)_3$ 5,9—6,2 $Fe(SO_4)Cl$ 6,4—6,8. Кинетику пери- и ортокинетич. коагуляции удобно проследить по кривой изменения во времени полярографич. кислородного максимума. О. Мартынова

69589. **О применении силиката натрия для ускорения процесса коагуляции. Литвинов Н.,** Жил.-коммун. х-во, 1956, № 5, 29

В случае сильноокрашенных вод, имеющих незначительную мутность, добавление Na_2SiO_3, обработанного H_2SO_4, не улучшает хлопьеобразования. При употреблении смешанного коагулятора $Al_2(SO_4)_3 + FeCl_3$ добавление Na_2SiO_3 ухудшает процесс хлопьеобразования. Для окрашенных вод при низких т-рах наиболее эффективна обработка смешанным коагулятором. М. Жукова

69590. **Проектирование камер реакции. Коничек, Кроупа** (Navrhování vločkovacích nádrží. Koníček Z., Kroupa P.), Voda, 1956, 35, № 7, 194—197 (чешск.)

Описана методика расчета, основанная на учете продолжительности пребывания воды в камере р-ции, скорости течения и числа оборотов мешалок. Е. С.

69591. **Водоснабжение и практические методы обеззараживания воды. Каменицэ** (Despure aprovizionarea cu apă şi metode practice pentru sterilizarea apei. Camenițǎ Alexandru), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 5, 6—8 (рум.)

Описана установка для хлорирования воды с помощью $CaOCl_2$, действующая с 1947 г. Установка состоит из стеклянного сосуда, в который ежедневно заливается р-р $CaOCl_2$ и из которого он самотеком поступает во второй стеклянный сосуд, запирающийся притертой стеклянной пробкой, связанной с поплавком. Из нижней части второго сосуда р-р поступает через стеклянный трубопровод в резервуар с водой. Регулирование поступления р-ра $CaOCl_2$ производится при помощи кранов. Я. Матлис

69592. **Автоматизация процесса фторидирования воды. Ноултон** (Fluoridation by automatic control. Knowlton Kenneth F.), Water and Sewage Works, 1956, 103, 15 Jun 221—223 (англ.)

Описана аппаратура для автоматич. контроля конц-ии F^- в обрабатываемой воде и дозирования Na_2SiF_6, основанного на измерении электропроводности воды. А. Смирнов

69593. **Удаление из воды солей железа и марганца. Норделл** (Elimination du fer et du manganèse dans les eaux potables de distribution. Nordell Eskel), Techn. eau, 1956, 10, № 114, 33—37 (франц.)

См. также РЖХим, 1957, 24088

69594. **Исследование некоторых вопросов противоточного катионирования. Воскресенский И. И., Геллер З. И.,** Тр. Грозненск. нефт. ин-та, 1956, № 19, 162—172

На лабор. катионитном фильтре (диам. 100 *мм*) проведены замеры гидравлич. сопротивлений фильтра при различных значениях высоты слоя катионита (0,2—2,2 *м*), скорости фильтрования (3,4—34 *м/час*) и различных направлениях движения воды (сверху вниз или снизу вверх). Сравнение полученных данных показывает, что сопротивление фильтра при прямоточном катионировании значительно выше, чем при противоточном. Отмечен более высокий эффект умягчения воды при противотоке. Н. Субботина

69595. **К вопросу о расчете потребного количества реагентов для содорегенеративных водоумягчителей. Шапкин И. Ф.,** Энерг. бюл., 1956, № 10, 30—32

Дается методика расчета потребного кол-ва щел. реагентов, применяемых в твердом виде и в виде р-ров для содорегенеративных водоумягчителей, а также методика расчета очистки сырой воды, направляемой через Na-катионитные фильтры в содорегенеративные водоумягчители. А. Смирнов

69596. **Метод расчета установок по удалению из воды сероводорода. Кастальский А. А.,** Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 9, 13—17

Приведены кривые растворимости H_2S в воде в зависимости от т-ры и pH. Предложен метод расчета дегазатора, заполненного пасадкой и вентилируемого воздухом, подтвержденный результатами опытов на модели. Даны численные значения расчетных коэф. Г. Крушель

69597. **Обработка воды для питания паровых котлов. Обзор. Тернер** (Boiler water treatment: a general review. Turner T. Henry), Corros. Prevent and Control, 1956, 3, № 9, 37—40 (англ.)

69598. **Исследование растворимости хлористого натрия в перегретом водяном паре высокого давления. Цхвирашвили Д. Г.,** Сообщ. АН ГрузССР, 1956 17, № 8, 731—736 (рез. груз.)

Проведено эксперим. исследование растворимости NaCl в перегретом паре давл. 180, 140, 100 и 30 *кг/см²*. Установлено, что для каждого давления повышение т-ры перегретого пара вызывает сначала уменьшение, а затем увеличение растворимости. Миним. растворимость NaCl при давл. 180 *кг/см²* соответствует т-ре 500° и составляет 23 *мг/кг*, тоже для давл. 140 *кг/см²* (соответственно) 475° и 18 *мг/кг*. Для обоих случаев минимум растворимости лежит при т-ре, превышающей т-ру кипения насыщ. р-ра на ~100°. Сопоставление полученных данных с соответствующими данными Шпильнера и Штрауба показывает, что более надежными следует считать данные Штрауба. Самым радикальным средством уменьшения солевых отложений в паровом тракте паросиловой установки автор считает метод промывки пара. Н. Субботина

69599. **Десять лет борьбы с накипеобразованием.** [Обзор]. **Вельти** (10 Jahre Bekämpfung des Kesselsteins bei der SNCF. Welti O.), Techn. Rundschau, 1956, 48, № 40, 11, 13, 15 (нем.)

69600. **Предупреждение образования медных накипей введением гексаметафосфата натрия. Манькина Н. Н., Логинов М. Д., Сашина Т. А.,** Теплоэнергетика, 1956, № 10, 33—36

На котле типа ТМ-200 (давл. 35 *ат*), для которого ранее была установлена зависимость процесса образования медных отложений от величины тепловой нагрузки (РЖХим, 1956, 10560), проведены опыты для изучения влияния комплексообразователей на вышеуказанный процесс. Лучшие результаты были получены с $(NaPO_3)_6$, р-р которого вводился в котел насосом-дозатором с таким расчетом, чтобы конц-ия фосфатов в котловой воде была ~ 10—15 *мг/л* (в пересчете на PO_4^{3-}). Состав котловой воды по прочим показателям был обычным. При этих условиях кол-во отложений на экранных трубах резко уменьшилось (с 5—7 *мг/см²* до 0,3 *мг/см²* в месяц), распределение отложений по длине труб стало более равномерным, состав отложений изменился. Если при обработке воды Na_3PO_4 основной составляющей накипи была металлич. медь (~70—80%), то при применении $(NaPO_3)_6$ меди стало ~5%, SiO_2 5—10%, окислов железа ~ 60—80%. Характерные отложения металлич. меди в виде бугорков были обнаружены только на участках с большими тепловыми нагрузками (> 400·10³ *ккал/м² час*). Н. Субботина

69601. **Аммиачная обработка питательной воды электростанций высокого давления. Акользин П. А., Зайцева З. И.,** Электр. станции, 1956, № 9, 14—17

Наличие свободной CO_2 в питательной воде (0,5—0,7 *мг/л*; pH = 6,2—6,5) и конденсате (1—1,2 *мг/л*; pH 6,1) электростанций высокого давления Ленэнерго вызвало сквозное разъедание дисков питательных насосов; наблюдались отложения окислов Fe и Cu на внутренних поверхностях нагрева барабанных и прямоточных котлов и вынос из котлов и отложение в проточной части турбин Fe_3O_4. Для устранения этих явлений на станциях в течение 2 лет успешно применяется обработка воды NH_3. Ввод 0,1—0,3%-ного р-ра NH_3 в питательную воду производится плунжерными насосами-дозаторами. Конц-ия NH_3 в питательной воде поддерживается 0,3—0,6 *мг/л*, pH$\geqslant$8,3—9,5. Конц-ия полуторных окислов в питательной воде уменьшилась с 0,19 до 0,09 *мг/л*, CuO — с 0,015 до 0,005 *мг/л*; в конденсате водоподогревателей теплосети (соответственно) с 0,50 до 0,1 *мг/л* и с 0,2 до 0,02 *мг/л*. Вынос продуктов коррозии стали на лопатки турбин резко уменьшился. Замена Na_3PO_4, ранее применявшегося для подщелачивания воды, аммиаком позволила использовать питательную воду для регулирования т-ры перегрева пара методом впрыска. А. Мамет

69602. **Подавление развития водорослей в производственных водах. Вильямс** (Control of Algae in industrial waters. Williams A. E.), Export Rev. Brit. Drug and Chem. Ind., 1956, 17, № 196, 38—41 (англ.)

В воде циркуляционных охладительных систем обильно развиваются водоросли и микроорганизмы, образующие осадки в трубах. Для подавления их рекомендуется пентахлорфенолят Na. Описаны его свойства и установка для его дозирования. Е. Дианова

69603. **Проблема обработки воды в открытых системах водяного охлаждения. Полсен** (Water treatment problems in open-type recirculating cooling systems. Paulsen Grover C., Jr), Nat. Engr, 1956, 60, № 8, 26—27, 39 (англ.)

Описаны явления образования отложений, коррозии и обрастания в системах охлаждения. Приведены общие рассуждения о методах борьбы с ними. Г. Крушель

69604. **Разрешение проблемы коррозии градирен путем подбора надлежащих материалов. Ризенфелд, Блом** (Proper materials selection can prevent cooling tower corrosion problems. Riesenfeld F. C., Blohm C. L.), Petrol. Engr, 1956, 28, № 3, D64, D66—D71, D72, D74 (англ.)

Большинство градирен до сих пор выполняется из дерева. Главной причиной разрушения дерева является его делигнификация, происходящая под действием щел. вод. Процесс не возникает, если pH воды ≈ 6,5—7,5 и конц-ия Cl_2 < 1 *мг/л*. Биологич. разрушение градирен происходит главным образом под действием грибков, развитие которых ускоряет делигнификация. Срок службы дерева удлиняет пропитка его креозотом, пентахлорфенолом или двойная последовательная пропитка $CuSO_4$ и Na_2CrO_4. При этом на дереве образуется нерастворимый осадок хромата Cu, защищающий его от микроорганизмов. Г. Крушель

69605. **Подготовка воды для нужд целлюлозно-бумажной промышленности. Нил** (Upflow coagulation for process waters in the pulp and paper industries. Kneale John S.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 7, 145 (англ.)

Рекомендуется коагулирование с пропуском воды через слой взвешенного осадка. А. Смирнов

69606. **Ионы магния и натрия при декарбонизации воды. Рейхельт** (Magnesium- und Natriumionen bei der Entkarbonisierung des Wassers. Reichelt H.), Brauwelt, 1956, B96, № 68, 1169—1172 (нем.)

Вода, используемая для приготовления светлого пильзенского пива, должна быть декарбонизована, иметь незначительную магниевую жесткость, низкую конц-ию Na^+ и pH ~ 7. Из рассмотренных 7 способов декарбонизации наиболее пригодным считается H-катионирование воды с применением сильнокислотных катионитов и последующая нейтр-ция минер. к-т известковой водой. Л. Фальковская

69607. **Очистка сточных вод методом биологической коагуляции в г. Риджвуде. Худ, Шпор** (Ridgewood, N. J., Biologisches Koagulationsverfahren. Hood John W., Spohr Günter W.), Gesundh.-Ingr, 1956, 77, № 17—18, 270—274 (нем.)

Опыт эксплуатации аэротенков показывает, что уже в месте впуска в них СВ происходит интенсивная адсорбция органич. примесей активным илом (АИ), сопровождающаяся осветлением СВ и резким снижением $БПК_5$. Для дальнейшего поддержания нормального процесса окисления необходимо постоянство подачи воздуха, времени пребывания СВ и нагрузки на сооружение. При высокой конц-ии растворенного O_2 и небольшой конц-ии органич. примесей происходит их «переокисление», результатом чего является плохое осаждение АИ. Показано, что на этой стадии конц-ия растворенного O_2 должна быть $\leqslant$ 1 *мг/л*. Основываясь

на результатах лабор. опытов на вновь построенной в Риджвуде станции, процесс очистки СВ ведется в трех сооружениях: 1) в биологич. коагуляторе, где в течение 10—15 мин. при аэрировании происходит снижение $БПК_5$ на 90—98%; 2) в сепараторе, рассчитанном на время пребывания СВ 60 мин., в котором происходит отделение АИ; 3) в регенераторе, где происходит регенерация АИ (60 мин.), после чего он возвращается в коагулятор. Новый метод сокращает объем очистных сооружений в несколько раз. Проведение процессов адсорбции и нитрификации в отдельных сооружениях предотвращает влияние на АИ изменения конц-ии и кол-ва СВ. С. Конобеев

69608. Проектирование станций очистки сточных вод активным илом. Хазелтайн (Design of activated sludge plants. Haseltine T. R.), Water and Sewage Works, 1956, 103, 15 June, 271—272, 274—276, 278—281 (англ.)

Приводятся данные, характеризующие работу 45 станций. Расход СВ 4000—3 000 000 *м³/сутки*, конц-ия грубодисперсных примесей 73—315 *мг/л*, $БПК_5$ 74—332 *мг/л*, возраст ила 0,23—8,15 суток, расход воздуха на 1 *кг* снижения БПК 27—100 *м³*, процент возвратного активного ила 7,0—83, время аэрирования 1,7—16,4 часа, процент очистки по $БПК_5$ 45—95. Приведенная кривая зависимости между затратой воздуха на 1 *кг* снижения $БПК_5$ и снижением $БПК_5$, приходящимся на 100 *кг* возвратного активного ила (по сухому в-ву): оптимальная величина 35 *м³*. В. Разнощик

69609. Затруднения в работе станций очистки сточных вод при больших недогрузках. Крам (Low flows plague underloaded air force base sewage plants. Krum Harry J., Jr), Wastes Engng, 1956, **27**, № 8, 368—370 (англ.)

При нагрузках, составляющих 10—15% от проектной (станции баз военно-воздушных сил), из-за малой скорости протока СВ наблюдается загнивание их в канализационных трубах и в отстойниках, вызывающее загрязнение воздуха H_2S. В качестве мер борьбы рекомендуются увеличение кратности рециркуляции СВ на биофильтрах и хлорирование СВ. В. Разнощик

69610. Новая станция очистки сточных вод в Ольденбурге. Дурстхофф (Die neue Abwasserreinigungsanlage Oldenburg. Dursthoff W.), Wasser und Boden, 1956, **8**, № 9, 300, 302, 303 (нем.)

69611. Применение нейтрализационных фильтров для обезвреживания кислых промышленных сточных вод. Кухарский (Z prac nad zastosowaniem złóż zasadowych do unieszkodliwania kwaśnych ścieków przemysłowych. Kucharski J.), Przem. chem., 1956, **12**, № 5, 290—291 (польск.)

Изложен метод расчета высоты фильтров, предложенный Вознесенским, Евлановой и Суворовой (Ж. прикл. химии, 1938, **11**, 1179). Г. Крушель

69612. Сточные воды гальванических цехов и загрязнение рек. Висневский (Plating wastes and stream pollution. Wisniewski Theodor F.), Plating, 1956, **43**, № 4, 494—496 (англ.)

СВ могут нарушать биологич. процессы в очистных сооружениях и водоемах. Массовая гибель рыб наблюдалась в результате аварийного сброса СВ при конц-ии CN^- в речной воде ~2 *мг/л*. Неудовлетворительная работа биофильтров имела место при наличии в бытовых СВ (*мг/л*): Cr 3,4; Cu^{2+} 2,6; Zn^{2+} 2,9; Pb^{2+} 0,07; CN^- 0,1—2,5. Описаны меры надзора за работой установок и организации очистки СВ на предприятиях. М. Губарь

69613. Указания по выбору ионитов для использования в водном хозяйстве цехов гальванических покрытий. Эйбрамс (A guide to the selection of ion exchangers for applications in the plating industry. Abrams I. M.), Plating, 1956, **43**, № 8, 1012—1017 (англ.)

Для обработки СВ цехов гальванич. покрытий сильнокислотные сульфополистирольные катиониты находят бо́льшее применение, чем слабокислотные карбоксилсодержащие катиониты. Умереннокислотные катиониты, содержащие остаток фосфорной к-ты, готовятся пока в небольших масштабах. По данным лабор. испытаний катиониты этого типа избирательно адсорбируют некоторые многовалентные катионы, эффективно извлекают Cu из р-ров сульфата аммония при pH ~6,3—6,5. Сильноосновные аниониты, содержащие триалкиламинные группы, обычно применяются в случаях, когда необходимо практически полностью удалить примеси; сильноосновные аниониты, содержащие диалкилэтаноламинные группы, не дают такой глубокой очистки, имеют меньший срок службы, но требуют, как правило, меньших расходов NaOH на регенерацию. Выбор тех или иных анионитов определяется технико-экономич. соображениями. Умеренно- и слабоосновные аниониты еще не нашли широкого применения. Н. С.

69614. Экономичное повторное использование сточных вод цехов гальванических покрытий путем снижения расхода промывных вод. Одленд, Хеслер (Profitable recovery of plating wastes by reconcentration of reduced volume rinses. Odland K., Hesler J. C.), Plating, 1956, **43**, № 8, 1022—1025 (англ.)

Противоточная промывка сокращает объем СВ, что позволяет применить испарительные установки для СВ кадмирования, меднения и серебрения. Приводится ф-ла для подсчета конц-ии примесей при противоточной промывке. Получающийся конденсат используется в произ-ве, сконцентрированные р-ры идут для приготовления гальванич. ванн. Л. Милованов

69615. Обработка циансодержащих и хромсодержащих сточных вод. Бремсер (Treating cyanide and chromium wastes at Maytag Co. plant, Newton, Ia. Bremser L. W.), Wastes Engng, 1956, **27**, № 9, 432—433 (англ.)

Промывные циансодержащие СВ обрабатываются жидким Cl_2 в щел. среде. Окисление ведется в 2 ступени. Процесс контролируется по автоматич. pH-метру и по окислительно-восстановительному потенциалу. СВ, содержащие Cr_{VI}, обрабатываются газообразным SO_2 в кислой среде с последующей нейтр-цией $Ca(OH)_2$. Осадок обезвоживается на вакуум-фильтре или центрифугированием. Л. Милованов

69616. Коагулирование сточных вод от промывки углей. Кук (Traitement des eaux de lavoirs par floculation. Koeck H.), Ann. mines Belgique, 1956, Num. spec. juin, 114—121 (франц.)

Частицы угля и сланцев диам. > 50 μ осаждаются без коагуляции; 20—50 μ — очень медленно; < 20 μ — не оседают. В 2 последних случаях необходима их коагуляция. Наиболее эффективен коагулятор из смеси $Ca(OH)_2$ (или NaOH) и крахмала. Рекомендуется прибавлять сначала известковое молоко (150—300 *г/м³*), затем без перемешивания через 20 сек. вливать тонкой струей р-р крахмала (несколько *г/м³*). Скорость осаждения зависит от конц-ии взвешенных в-в, степени их дисперсности и величины pH. Описана схема очистки СВ на одной из угольных шахт. Н. Ваксберг

69617. Процессы осветления сточных вод от промывки угля и влияние на них синтетических осветлителей. Дрекслер (Vorgänge bei der Klärung des Waschwassers und ihre Beeinflussung durch synthetische Klärmittel. Drexler F.), Glückauf, 1956, **92**, № 35—36, 1023—1028 (нем.)

Приведены краткие сведения о хим. природе синтетич. осветлителей, являющихся высокомолекулярными полимерами, получающимися в качестве промежуточных продуктов при изготовлении искусств. волокна и синтетич. смол. Рассмотрен механизм коагуляции кол.

и грубодисперсных примесей СВ от промывки угля под действием обычных коагуляторов и синтетич. осветлителей. М. Лапшин

69618. **Лабораторные и производственные опыты осветления сточных вод от промывки угля. Тейхман** (Versuche und Betriebsergebnisse mit flockenden Klärmitteln bei lettenreichem Kohlenwaschwasser. Teichmann Eberhard), Glückauf, 1956, 92, № 35—36, 1033—1041 (нем.)

СВ от промывки газопламенных углей содержат 190—270 *г/л* грубодисперсных примесей (ГДП), преимущественно глинистых частиц. По крупности ~50% составляют частицы с диам. ⩽ 0,042 *мм*; уд. в. ~ 1,6. Осаждение ГДП при отстаивании СВ происходит очень медленно. Были проведены опыты по коагулированию СВ с применением в качестве коагуляторов: 1) различных сортов крахмала и близких к нему продуктов; 2) щелочей, к-т и солей (NaOH, $Ca(OH)_2$, HCl, $ZnCl_2$, $FeSO_4$); 3) синтетич. осветлителей, представляющих собой карбоксиметилцеллюлозу, полиакриловую к-ту, производные малеиновой к-ты (Sedipur A., Sedipur U.; PK 3; Ekofan; DT 120; Aerofloc 548; Aerofloc 552; Aerofloc 3000; Separan 2610). Коагуляторы последней группы по своей эффективности значительно превосходят остальные. Особенно эффективны DT 120, Ekofan, Aerofloc 548 и 552, Separan 2610, применение которых возможно уже в конц-ии 1 *мг/л*. Процесс коагуляции в основном заканчивается за 25 мин., после чего наблюдается только уплотнение осадка (уменьшение объема за 1 час в ~ 3 раза; при этом при высоте слоя жидкости 35,4 *см* объем осадка равен 10%; после 24 час. объем осадка становится практически постоянным). Эффект осветления очень высокий. С повышением конц-ии осветлителей эффект осветления несколько возрастает, но не пропорционально дозе осветлителя. При еще большем увеличении конц-ии наблюдается стабилизация взвеси (для Aerofloc при 4, для Separan при 40 *мг/л*). Повышение т-ры способствует коагуляции. При повышении конц-ии ГДП до 100, 200, 300 и 400 *г/л* объем осадка возрастает соответственно до 300, 440, 530 и 600 *мл/л*. С уменьшением размеров частиц ГДП объем осадка увеличивается. Проверка в производственных условиях показала, что для достижения нужного осветления СВ в радиальном отстойнике потребны следующие дозы осветлителей (*мг/л*): Separan 2610 1,5; DT 120 1—2; Aerofloc 548 2,8; PK 3 6—7; Ekofan 6,5—8,5. Объем выделяемого осадка увеличился при этом на 117%. М. Лапшин

69619. **Биохимическое окисление фенольных сточных вод. Мак-Рей, Росс, Шеппард** (Biological oxidation of phenolic waste water. McRae Alex D., Ross William K., Sheppard Alan A.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 68, 223—227 (англ.)

При биохим. очистке разрушение фенолов может достигать > 99,9%. Необходимо предварительное удаление из СВ масел и снижение конц-ии сульфидов до 50 *мг/л*. Очистку рекомендуется проводить в аэротенках, а не на биофильтрах. Приведено краткое описание двух установок для очистки фенолсодержащих СВ нефтеперерабатывающих з-дов. Ц. Роговская

69620. **Выделение фенолов из феносольванных экстрактов. Бемман** (Über die Entölung von Phenosolvanextrakten. Bemmann Rudolf), Freiberger Forschungsh., 1956, A, № 51, 89—105, diskuss. 105—108 (нем.)

В колонну с насадкой, работающую при давл. 5—10 *ат* (т-ра ~ 180°), сверху подается р-р Na_2CO_3. В среднюю часть колонны вводится феносольванный экстракт. Снизу из куба колонны противотоком подается острый пар (или производится обогрев глухим паром). В этих условиях происходит образование фенолятов натрия: $2R{-}OH + Na_2CO_3 \rightleftarrows 2R{-}ONa + CO_2 + H_2O$, р-р которых стекает в куб колонны. С водяным паром отгоняются нейтр. масла, которые конденсируются и отделяются от воды в разделителе. Несконденсированные газы (CO_2) могут быть использованы для последующей карбонизации фенолятов, собирающихся в кубе колонны. С. Конобеев

69621. **Удаление фенолов из феносольванных экстрактов. Бемман** (Über die Entölung von Phenosolvanextrakten. Bemmann Rudolf), Chem. Technik, 1956, 8, № 10, 578—579 (нем.)

Сокращенное изложение. См. предыдущий реферат. М. Лапшин

69622. **Дискуссия по статье: Кухарский «Определение необходимой степени очистки промышленных сточных вод». Вольский** (Zagadnienie ustalenia niezbędnego stopnia oczyszczania ścieków przemysłowych z przemysłu rolno-spożywczego. Wolski T.), Przem. chem., 1956, 35, № 5, okładka (польск.)

К РЖХим, 1956, 36876.

69623. **К вопросу очистки сточных вод заводов по переработке молока при помощи *Oospora lactis*. Свобода, Шалплахта** (Poznámky k čištění odpadních vod mlékárenských pomocí *Oospora lactis*. Svoboda Miloslav, Šalplachta Jaromír), Českosl. mikrobiol., 1956, 1, № 4, 176—182 (чешск.; рез. русск., англ.)

Применение *Oospora lactis* (I) для разложения лактозы в СВ з-дов по переработке молока не дало ожидаемого эффекта. Этот процесс обусловливается деятельностью других находящихся в воде микроорганизмов. I только разрушает к-ту, образующуюся при окислении лактозы этими микроорганизмами. Е. Дианова

69624 К. **Водоснабжение и сброс сточных вод. Фэр, Гейер** (Water supply and waste-water disposal. Fair Gordon Maskew, Geyer John Charles). New York, Wiley, London, Chapman and Hall, 1954, XII, 973 pp., tables, diagrs., Z 6) (англ.)

69625 П. **Процесс ионирования** (Ion exchange) [Montecatini]. Австрал. пат. 201088, 29.03.56

Воду пропускают через несколько ионитных фильтров, каждый из которых регенерируется поочередно после его полного истощения; вода же пропускается через остальные фильтры. А. Мамет

69626 П. **Обработка воды, содержащей масла. Браун, Фишер, Джонсон** (Treatment of oil-containing water. Brown James S., Fischer Paul W., Johnson Leslie C.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2730190, 10.01.56

Предложен способ флотационного разделения масла и воды, осуществляемый в спец. аппаратах, рассчитанных на давление от 1 до 70 *ат* и время пребывания от 1 до 60 мин. Расход газа (N_2, CO_2, воздух, природный газ и др.) зависит от конц-ии и природы примесей и составляет 0,6—6,5 $м^3$ на 1 $м^3$ обрабатываемой воды. Процесс может осуществляться в несколько ступеней (обычно 3), чем достигается повышение эффекта обезмасливания. При исходной конц-ии масла ~30 *мг/л* остаточная конц-ия составляет 1,5—2 *мг/л*, при исходной конц-ии ~ 5000 *мг/л* соответственно 8—10 *мг/л*. Одновременно с обезмасливанием происходит освобождение воды от грубодисперсных примесей и растворенных газов. Для интенсификации процесса в отдельных случаях может потребоваться добавка хим. реагентов, напр. $KMnO_4$ (в кол-ве 0,001—1,0%). Н. Субботина

69627 П. **Приспособление для предотвращения разрежения в фильтре, работающем между двумя насосами. Крецшмар** (Standrohr für den Einbau in die Druck- und Saugleitungen zweier Pumpensätze unter Zwischenschaltung von Filtern. Kretzschmar Al-

fred) [Forschungsgesellschaft der WABAG Wasserreinigungsbau m. b. H.]. Пат. ФРГ 946977, 9.08.56

После фильтра (перед откачивающим насосом) устанавливается уравнительная труба (УТ) — вертикальный цилиндрич. сосуд малого диаметра. Вода из фильтра поступает в УТ на уровне поверхности фильтрующего слоя. Конец всасывающей трубы откачивающего насоса погружен почти до дна заглубленной нижней части УТ. В верхней части УТ расположен автоматич. прибор для впуска и выпуска воздуха. Изменение уровня воды в УТ, изменяет высоту всасывания откачивающего насоса и его производительность и выравнивает ее с нагрузкой фильтра. Одна УТ может обслуживать несколько фильтров. А. Мамет

69628 П. Способ доочистки обеззараженных жидкостей, например воды. Фогт (Verfahren zur Nachbehandlung entkeimter Flüssigkeiten, z. B. Wasser. Vogt Hugo) [Deutsche Katadyn Ges. m. b. H.]. Пат. ФРГ 940875, 29.03.56

Для уничтожения запаха и привкуса хлорированной питьевой воды ее обрабатывают восстановителями, напр. SO_2, а избыток восстановителя удаляют окислителем, напр. перекисью водорода или ее производными. Н. Баскина

69629 П. Процесс и установка для получения хлорноватистой кислоты, применяемой для обеззараживания воды. Кроке (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von unterchloriger Säure, insbesondere für die Entkeimung und Reinigung von Wasser. Kroke Rudolf) [Chlorator G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 919819, 4.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5391—5392 (нем.)]

Емкость загружается мраморной крошкой или другим нейтрализующим к-ты материалом. Загрузка заливается водой и обрабатывается Cl_2. Загрузка непрерывно восполняется свежей. И. Марьясин

69630 П. Получение воды для питания паровых котлов путем сжигания газа (метана) (Procédé et appareillage pour l'obtention d'une eau très pure utilisable pour l'alimentation de chaudières à vapeur obtenue par combustion du gaz naturel (méthane).) [Montecatini, Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica]. Франц. пат. 1097117, 29.06.55 [Chaleur et Industrie, 1956, 37, № 371, D82 (франц.)]

Предлагается конденсировать водяные пары, образующие при сжигании CH_4 в топках, и применять получаемый конденсат для питания паровых котлов. Содержащиеся в конденсате следы SiO_2 могут быть удалены ионированием. З. Хаимский

69631 П. Устройство для отстаивания сточных вод. Лёфлер (Dispositif anti-reflux à double obturateur pour eaux d'égouts, notamment pour caissons de décantation de caves. Löffler Walther). Франц. пат. 1109049, 20.01.56

Отстойник-ловушка для осветления СВ от мытья полов, аппаратов и т. п. отличается тем, что под трапом, через который СВ поступают в отстойник, имеется 1-я камера с корзиной для удаления осадка, отделенная от 2-й камеры глухой перегородкой. Во время чистки 1-й камеры 2-я камера перекрывается сверху крышкой. В. Клячко

69632 П. Щеточный вал для аэрирования и очистки воды и сточных вод. Шрамм, Фехтер (Bürstenwalze zur Belüftung und Reinigung von Wasser bzw. Abwasser. Schramm Paul, Fechter Leonhard) [Passavant-Werke]. Пат. ФРГ 937160, 26.01.56

Предлагается конструкция полого вала, изготовленного из легкого металла. Щетки в виде гребней, направленных вдоль вала, изготовляются из легкого металла и зажимаются между продольными металлич. колодками, расположенными вокруг вала. Колодки могут лежать на упругих подкладках и подтягиваются болтами к стенкам вала. Конструкция позволяет легко заменять щетки при их поломке. С. Конобеев

69633 П. Процесс очистки сточных вод. Хендел (Waste disposal process. Hendel Frank J.) [Wigton-Abbott Corp.]. Пат. США 2737298, 6.03.56

Для очистки СВ, содержащих CN^-, рекомендуется добавлять эквивалентные кол-ва галогенидов щел. металлов (NaCl) и доводить pH р-ра до 8,5. При последующем электролизе происходит полное разрушение CN^-. И. Ерусалимчик

См. также: Определение: азота в сточных водах 69163; нитратов в котловой воде 69164. Св-ва примесей: взаимодействие $CaCO_3$ с р-ром NaOH 68381; кривые титрования H_2CO_3 и H_3PO_4 едким баритом 68470; адсорбция катионов пеной анионоактивных в-в 68524; теория строения грубодисперсных систем 68549; изучение органич. в-в природных вод 68662. Иониты: обзор 70127, 70128; избирательная адсорбция катионов 68530; равновесие обмена: H^+/катионы щелочных металлов 68531; сорбция фенолов анионитами 68533. Коррозия 70619. Утилизация и удаление отходов: обработка оборотных вод от углеобогащения 69648; сточные воды крахмального произ-ва 70392. Аппаратура и КИП: водопроводные трубы из пластмасс 70070. КИП при водоподготовке 70731, 70732. Реагенты: кинетика самоокисления гипохлоритов 68405; разложение $NaClO_2$ 68439; термический распад $MgCO_3$ 68422. Подготовка воды 70619, 70685

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

69634. Основные задачи коксохимической промышленности в 1957 году. Шелков А. К., Кокс и химия, 1957, № 1, 3—4

69635. Международная классификация каменных углей. Радмахер (Die internationale Klassifikation der Steinkohle. Radmacher W.), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1955, 8, № 1, 32—35 (нем.)

Комитетом по углю Экономич. комиссии ООН для Европы разработана единая классификация каменных углей, пригодная для месторождений всех стран мира. Каждый сорт угля характеризуется 3-значным числом, цифры которого обозначают последовательно класс, группу и подгруппу угля. Класс характеризует содержание летучих в-в на органич. массу угля; всего 11 классов (0, 1A, 1B, 2, 3 до 9) с границами содержания летучих последовательно для первых 6 классов (%): 0—3; 3—6,5; 6,5—10; 10—14; 14—20; 20—30. Последующие 5 классов характеризуются кроме содержания летучих, также теплотворностью (*ккал/кг*) соответственно: 30—36, свыше 8450; 30—41, 8450—7750; 33—44, 7750—7200; 35—50, 7200—6100; 42—50, < 6100. Группа характеризует спекаемость угля; всего четыре группы (0, 1, 2, 3). Качеств. оценка и количеств. оценка спекаемости угля по стандартному способу определения степени спекаемости (в зависимости от формы коксового королька) и способу Roga соответственно для четырех групп составляют: (0) неспекающиеся, 0—1½, 0—5; (1) слабо спекающиеся, 1—2, 5—20; (2) удовлетворительно спекающиеся, 2½—4, 20—45; (3) сильно спекающиеся, 4½—9 > 45. Подгруппа характеризует коксуемость угля; качеств. и количеств. оценка коксуемости угля осуществляется дилатометрич. способом (увеличение объема в %) и способом Cray-King (по его индексам) соответственно для всех 6 подгрупп (0, 1 до 5): 0) не коксующийся, размягчения нет, группа A; 1) очень слабо коксующийся, небольшая усадка, группы B до D; 2) слабо коксующийся, вспучивание 0, группы 0, E до G; 3) удовлетворительно коксующийся,

вспучивание 0—50%, группы G_1 до G_4; 4) хорошо коксующийся, вспучивание 50—140%, G_5 до G_8; 5) превосходно коксующийся, > 140%, выше G_8. Предложена также торговая классификация углей, по которой все виды каменного угля разделяются дополнительно на 10 торговых групп. В. Майков

69636. Химическая промышленность на базе угольного сырья в Голландии. Вас (The chemical industry of the Dutch State Mines. Waes J. P. M. van), J. Inst. Fuel, 1955, 28, № 173, 271—278 (англ.)

Обзор развития и современного состояния добычи угля, произ-ва кокса и химпродуктов на базе угольного сырья. Добыча угля в 1953 г. составила на 4 государственных рудниках 7,5 и на частных 4,8 млн. *т*. Дано описание государственных коксогазовых з-дов — старого с печами Коппа и Отто и нового с печами Вильпутта (две батареи по 75 печей), з-дов синтеза NH_3, произ-ва азотной к-ты и сульфата аммония. Из органич. в-в на базе коксохимич. сырья производятся этиловый спирт гидратацией этилена с H_2SO_4, фталевый ангидрид (2 тыс. *т* в год) и капролактам (6 тыс. *т* в год) из бензола через промежуточное получение сульфобензола, фенола, циклогексанола, циклогексанона и циклогексаноноксима. В. Загребельная

69637. Контроль и регулирование процессов углепереработки. Гёдде (Messen und Regeln, einige ausgewählte Probleme. Gödde Franz), Techn. Mitt., 1955, 48, № 5, 261—267 (нем.)

Общая характеристика приборов, применяемых при переработке углей для замеров т-ры и давления, измерения кол-ва газов, регулирования процессов и предупреждения взрывов. Б. Энглин

69638. Качество углей новых районов Карагандинского бассейна. Штеменко О. В., Кокс и химия, 1957, № 1, 5—7

Описаны вновь открытые жирные и коксово-жирные угли Карагандинского бассейна, дающие металлургич. кокс повышенной прочности, как при самостоятельном коксовании, так и в сочетании с углями пониженной спекаемости. Приводятся результаты технич. анализа, содержание $S^c_{общ}$, P^c, данные по усадке и пластич. слою обогащенного угля, а также результаты полупромышленного коксования. Освоение новых угольных участков даст возможность использовать карагандинские угли с ценными технологич. свойствами не только как присадочные, но и для самостоятельного коксования. Н. Лапидес

69639. Угли Кольчугинской свиты Кузнецкого бассейна как сырье для коксования. Пермитина К. С., Фришберг В. Д., Кокс и химия, 1957, № 4, 3—8

Приводятся данные о петрографич. составе, физ.-хим. и технологич. свойствах указанных углей, а также результаты полузаводских и промышленных коксований различных шихт, барабанных испытаний и проб на сбрасывание полученного кокса. Установлено, что свойства кокса из Кольчугинских углей, в основном, соответствуют маркирующим показателям последних: толщине пластич. слоя и выходу летучих в-в. Отмечаются особенно высокие коксующие свойства жирных углей Осиновского, Чертинского и Байдаевского месторождений. Определяются направление разведки углей и шахтного строительства, необходимость более широкого использования газовых и жирных углей, а также разработки технологии их подготовки, усреднения и коксования. А. Шахов

69640. Истираемость английских углей. Лабораторное исследование. Фиттон, Хьюз, Херли (The grindability of British coals — a laboratory examination. Fitton A., Hughes T. H., Hurley T. F.), J. Inst. Fuel, 1957, 30, № 193, 54—65 (англ.)

Истираемость (И) исследовалась в шаровой мельнице и на машине «Хардгров». Между показателями И, полученными на обоих аппаратах, наблюдалось соответствие. Установлена зависимость между показателем И и свойствами угольного в-ва по классификации Сайлера. Найдена также зависимость между И и выходом летучих в-в, содержанием С и Н. Наиболее тесная связь имеется между И и спекаемостью. Испытано влияние влажности в пределах от 0 до 11%. Подсушенный коксующийся уголь с низким содержанием летучих в-в и некоксующийся с высоким — обладали большей И, чем влажный. Для коксующихся углей влажность не влияла на И. Доля золы в измельченной части угля зависела от соотношения твердостей угольного в-ва и породы. Обогащение угля не всегда повышает его И. Удаление мелочи в процессе измельчения в шаровой мельнице повышает И пробы. У. Андрес

69641. Исследование процесса самовозгорания твердых топлив. Шагалова С. Л., Тр. Всес. н.-и. ин-та торф. пром-сти, 1957, вып. 15, 116—119

В лабор. условиях исследован процесс окисления пыли кокса, антрацита, различных каменных, бурых углей, торфов, древесных опилок. Установлено, что самовозгорание топлив при т-ре > 70° происходит в результате окисления летучей части топлива. На основании рассмотрения теплового баланса процесса при т-рах 80—280° определены кинетич. характеристики K_0 и E, находящиеся во взаимосвязи с хим. составом топлива. Предложены ф-лы и номограммы для определения времени воспламенения пыли. Наличие инертных тел внутри слоя пыли замедляет процесс окисления вплоть до его затухания; построена номограмма для определения критич. величины потерь тепла, при которой самовозгорание в данных условиях невозможно, а также для определения времени до момента самовоспламенения пыли. С увеличением влажности пыли период индукции увеличивается за счет дополнительного расхода тепла на сушку. Н. Кельцев

69642. Новые исследования по химической структуре угля. Драйден (Neue Erkenntnisse über den chemischen Aufbau der Kohle. Dryden J. G. C.), Brennstoff-Chemie, 1955, 36, № 5-6, 80—85 (нем.)

Описаны успехи, достигнутые в течение последних 5 лет в области изучения хим. структуры угля. Установлено, что мол. веса угольных экстрактов колеблются от нескольких сот до 10 000 и выше, молекулы имеют склонность к агрегации и не дают идеальных р-ров. Фракционирование угольных экстрактов путем разделительной хроматографии еще полностью не удалось. ИК-спектры этих фракций показывают значительную идентичность основной структуры. По спектрам 12 витритов с содержанием углерода 78—94% в области длины волн 2—15 μ были выяснены изменения конденсирования кольчатой структуры, ароматич. и алифатич. водорода, а также О-соединений. Эти результаты сравниваются с новыми результатами исследований с помощью рентгеновских лучей и групповыми анализами. Подтверждаются полученные ранее результаты об усложнении конденсированных кольчатых систем в угле. Колебания в результатах измерений внутренней поверхности угля объясняются тем, что при низких т-рах некоторые внутренние поверхности становятся недоступными для смачивания или проявляются себя как адсорбирующие молекулы. Э. Черная

69643. О расщеплении эфирных кислородных связей керогена эстонского горючего сланца. Аарна А. Я., Липпмаа Э. Т., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 2, 312—315

Целью исследования было установление природы эфирной связи керогена (К). Предварительными опытами показано, что наиболее эффективным реагентом для разложения К служит безводн. $AlBr_3$. Содержание в К фенольной гидроксильной группы составляет 0,42 *экв*/100 *г*, а просто-эфирного 0, связанного с ароматич. циклом, 0,30 *экв*/100 *г*. Составлен баланс кислорода в К по функциональным группам. Преимуществом примененного метода является отсутствие восстановительных р-ций. В. Загребельная

69644. **Исследование степени дисперсности торфа. Воларович М. П., Чураев Н. В.,** Коллоид. ж., 1955, **17**, № 3, 200—206; Тр. Моск. торф. ин-та, 1955, вып. 3, 33—58

Исследована дисперсность торфа (Т) ситовым, седиментометрич. и электроноскопич. методами фракций с размерами частиц, соответственно: > 250 μ, 250—1 μ, и < 1 μ. При седиментометрич. анализе изучена истинная плотность оседающих частиц и установлена ее зависимость от размеров частиц. Даны кривые распределения по размерам частиц различных видов Т и установлено наличие двух максимумов, связанных с разнородностью состава Т. Показано влияние диспергирования Т и степени его разложения на степень дисперсности. Изучена форма частиц высокодисперсной фракции Т при помощи электронного микроскопа. В. Кельцев

69645. **Тенденции в области обогащения угля в Англии и вопросы обогащения в Индии. Гуха** (The trend of coal washing in U. K. and India's problems. Guha A. B.), Indian Mining J., 1956, **4**, № 9, 19—21 (англ.)

Дан краткий очерк развития обогащения угля в Англии; отмечена тенденция к строительству крупных обогатительных ф-к производительностью 400—800 *т/час*, располагающих различными видами спец. оборудования. Индийские угли высокозольны и трудно обогатимы, а добыча их производится в многочисленных мелких шахтах, где обогащение сводится к породоотборке. Первоочередные задачи: определение типов подлежащих строительству обогатительных ф-к и разрешение вопросов транспортировки угля и подготовки кадров. А. Шахов

69646. **Влияние погрешностей определения выходов продуктов флотации углей на качество и количество этих продуктов. Радек** (Vliv chybných výnosů v úpravnických strojích na jakost a množství požadovaných produktů úpravy. Radek Oskar), Uhlí, 1955, **5**, № 5, 176—181 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Рассмотрен принятый на конгрессе в Париже в 1950 г. способ определения выходов продуктов при флотации углей по диаграмме Тромпа; оценены погрешности этого метода в зависимости от характеристики углей и условий процесса обогащения. Предложено распространить этот способ на процессы сортировки и конц-ии в-в; показана возможность изменения системы координат указанной диаграммы для уточнения выходов продуктов обогащения по качеству и кол-ву. К. З.

69647. **Технико-экономические показатели обогащения шлама и пыли коксующихся углей методом флотации. Левин С. А., Сект П. Е.,** Тр. Харьковск. инж.-экон. ин-та, 1956, **7**, 37—43

В условиях Донецкого бассейна наиболее целесообразно флотировать весь шлам и всю пыль. При флотации на обогатительной ф-ке только шлама капитальные затраты (в млн. руб.) составляют 7,3, а годовая экономия 4,3; соответственно при флотации шлама и 50% пыли затраты составят 14,0, а годовая экономия 6,5; при флотации шлама и всей пыли затраты составят 19,3, а годовая экономия 8,8. Для Донбасса эффективность флотации пыли возрастает в связи с более высокой ее зольностью; кроме того, флотация повышает спекаемость углей отдельных марок, что позволяет расширить сырьевую базу коксохим. пром-сти. Себестоимость флотации 1 *т* шлама на одной из передовых ф-к Донбасса в 1955 г. составила 14 р. 80 к. У. Андрес

69648. **Осаждение шлама при мокром обогащении угля с помощью гуминовых веществ. Водичка** (Sedimentace kalů z uhelných prádel pomocí huminových látek. Vodička Jiří), Uhlí, 1956, **6**, № 12, 411—413 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Для ускорения седиментации водн. суспензий пустой породы, образующихся при мокром обогащении угля, использована способность щел. гуматов осаждаться из водн. р-ров под действием многовалентных металлич. ионов. Показано, что благодаря введению гуматов скорость седиментации возрастает в несколько раз по сравнению со скоростью в присутствии обычно применяемых осаждающих агентов. М. Липец

69649. **Испытание промышленной установки для обогащения углей в минеральной суспензии. Циперович М. В.,** Кокс и химия, 1956, № 8, 15—18

В результате пробной эксплуатации установки для обогащения угля в тяжелой суспензии на углеобогатительной ф-ке при шахте 13-бис Советская установлен ряда недостатков: суспензия главного циркуляционного потока загрязнялась шламом и процесс приходилось останавливать; отделение утяжелителя (пиритные огарки) от угольного шлама, содержащегося в промывных водах, и получение суспензии из отделенного утяжелителя с заданным уд. весом проходило неудовлетворительно. Нормальная эксплуатация установки из-за отмеченных недостатков и ненормальностей в работе оборудования не была осуществлена. И. Марьясин

69650. **Углеобогатительная фабрика в Нэнтгарве (Англия).**— (Coal preparation plant at Nantgarw.—), Gas World, 1955, **142**, № 3704, 368—372 (англ.)

69651. **Углеподготовительная фабрика в Джорджтауне (США). Грайндрод** (Hanna's Georgetown operations. Grindrod John), Colliery Engng, 1957, **34**, № 397, 93—100 (англ.)

Приводятся данные по эксплуатации компанией «Ганна» крупнейшей в мире открытой разработки угля, его первичной подготовке и обогащению. С. Г.

69652. **Углеобогатительная фабрика при угольном руднике в Лайнмауфе (Англия). Вальтер** (Dense-medium cleaning in Great Britain's largest plant. Walter Leo), Coal Age, 1956, **61**, № 4, 74—76 (англ.)

Описана самая большая в Англии углеобогатительная ф-ка с проектной мощностью 800 *т* в 1 час. Обогащают раздельно 3 фракции угля: в магнетитовой суспензии с уд. в. 1,4—1,7 фракции от 200 до 38 *мм*, гравитационным методом в промывных шлюзах фракции от 3,8 до 0,5 *мм* и пенной флотацией материал <0,5 *мм*. Контроль плотности суспензии осуществляется автоматически. Приведены схема обогащения и описания отдельных агрегатов. М. Липец

69653. **Влияние температуры нагрева на спекающие свойства некоторых углей Кузнецкого бассейна. Геблер И. В., Смольянинова Н. М.,** Кокс и химия, 1957, № 3, 21—24

Для оценки спекающих свойств использован метод, основанный на определении кол-ва песка, связанного размягченной угольной массой, проникшей в промежутки между его зернами под давлением груза. Кол-во песка × 100 дает индекс спекаемости, называемый «числом мягкости» — М. Величина М для жирного угля особенно сильно возрастает с т-рой нагрева и дает резкий максимум при 475—500°; это объясняется усиливающимся разложением органич. в-ва угля,

в результате чего все больше накопляются «пластич.» продукты. Отлогое снижение кривой при т-ре нагрева выше максимума характеризует термич. стойкость «пластич.» продуктов разложения. Более метаморфизованные угли, напр. ТС, имеют температурные кривые М без резко выраженного максимума с малым углом наклона. Эти кривые позволяют судить о качестве получаемого кокса и дают возможность подбора шихт. В. Загребельная

69654. **Исследование реакционной способности топлив типа кокса по отношению к водяному пару. Франсуа** (Contribution à l'étude de la réactivite des combustibles du type coke vis-à-vis de la vapeur d'eau. François Jean), Chaleur et ind., 1956, **37**, № 374, 259—266 (франц.)

Дана эксперим. и теоретич. разработка метода упрощенного расчета реакционной способности топлив по данным процесса на азото-паровом дутье путем сравнения кол-ва тепла, фактически затраченного, к кол-ву, которое было бы затрачено при доведении р-ции $H_2O + C = CO + H_2$ до конца. Расчет проводится по данным анализа полученного сухого газа (Г) на CO, H_2, CO_2 и N_2 (по разности). В приложении приводятся диаграммы и инструкция, позволяющие находить: 1) по составу Г низшую и высшую теплотворность его; 2) по составу Г и степени разложения пара — константу равновесия и соответствующую т-ру; 3) по составу Г и т-ре равновесия — кол-во разложенного пара; 4) по составу Г и кол-ву разложенного пара реакционную способность и кол-во затраченного тепла; 5) по т-рам равновесия — состав и характеристику газа, кол-во разложенного пара и реакционную способность системы. Н. Гаврилов

69655. **Получение прочного кокса из бурых и некоксующихся каменных углей. IV часть. Тейницкий, Кунц** (Výroba tvrdého koksu z hnědých a černých nekoksujících uhlí. IV. cast. Tejnický B., Kunc J.), Paliva, 1955, **35**, № 10, 297—302 (чешск.; рез. русск., нем.)

Приведены результаты лабор. опытов по получению прочного кокса из углей бассейнов Кладно, Мост и Соколов (Часть III см. РЖХим, 1957, 45412). Исследовано влияние величины зернения, влажности и скорости повышения т-ры при коксовании на качество кокса. Н. Кальцев

69656. **Вопросы выгрузки коксового пирога из камер коксовых печей. Феррара** (Il potere spingente dei carboni da coke. Ferrara Emilio), Termotecnica, 1955, 9, № 11, 569—578 (итал.)

69657. **Непрерывное определение реактивности коксов по углекислоте. Бастик, Герен** (Sur la détermination continue de la carboxyréactivité spécifique des cokes. Bastick Marthe, Guérin Henri) C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 2, 198—200 (франц.)

Проводилась непрерывная оценка уд. реактивности (УР) кокса путем определения потери веса образца за счет р-ции $C + CO_2 = 2CO$. Навеску 0,8 *г* кокса, проходящего через сито с отверстиями 0,83 *мм*, помещали в корзиночку из платиновой сетки и нагревали в печи при т-ре $\sim$ 1000°, продувая в течение 1,5 час. N_2 для удаления летучих, а затем пропуская ток CO_2 со скоростью 18 *л* в 1 час. По кривой, вычерчиваемой балансовыми весами, находили потерю в весе *p* за время *t* и определяли скорость газификации dp/dt, а затем УР по величине dp/pdt. Кривые для 6 различных коксов показали значительные колебания в величине УР. Н. Кондуков

69658. **Изыскание способов химической переработки масел от перегонки каменноугольной смолы с водяным паром. Фотоухи** (Recherches sur les traitements chimiques applicables aux huiles d'entraînement des brais de houille par la vapeur d'eau. Fotouhi Davoud), Chimie et industrie, 1955, **74**, № 1, 71—78 (франц.)

Каменноугольная смола с т. размягч. 63° подвергнута перегонке (в кол-ве 2 и 3 *кг*) на спец. установке с перегретым до 390—455° паром в течение $2^3/_4$—$3^1/_2$ час. Конденсаты при 360—380° и 320—355° — коричневое и красное масла (общий выход их 50—57,6%) освобождены от фенолов и оснований и разогнаны на фракции при 17—20 *мм*. С отдельными фракциями проведены опыты хлорметилирования действием параформальдегида и конц. HCl в присутствии уксусной и фосфорной к-т, а также непосредственно хлорметилового эфира в присутствии $SnCl_4$ и без него. Продукты р-ций в зависимости от условий содержали 5—14,5% Cl. Для выяснения возможности использования масел в лакокрасочной пром-сти намечено дальнейшее изучение их галогенирования, сульфирования и нитрования. И. Богданов

69659. **Высокотемпературное гидрирование буроугольного легкого масла при среднем давлении. Шмидт, Гюнтер** (Hochtemperatur-Mitteldruckhydrierung von Braunkohlenleichtöl. Schmidt Rudolf, Günther Gerhard), Chem. Technik, 1955, **7**, № 6, 316—324 (нем.)

На опыте работы комбината «Отто Гротеволь» в Бёлене (ГДР) рассмотрены теоретич. вопросы гидрогенизации смол, описаны катализаторы и условия процесса, даны выходы продуктов и их характеристики. И. Богданов

69660. **Аппаратура для улавливания бензольных углеводородов. Ясунага, Манабэ** (輕油回收装僱について. 安永和民, 眞鍋恒忠), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan, 1954, **33**, № 328, 402—407 (япон.; рез. англ.)

Описание автоматизированной аппаратуры для улавливания бензольных углеводородов в з-дских условиях. В. Щекин

69661. **Механические способы удаления отложений нафталина из газопроводов. Ланге** (Entfernung von Naphthalinansätzen aus Gasrohrleitungen auf mechanischem Wege. Lange F.), Energietechnik, 1957, 7, № 2, 81—84 (нем.)

Отложения $C_{10}H_8$ могут быть удалены путем испарения его, промывки газопровода р-рителями (ксилол, спирт), либо механически. В одном из газопроводов после того, как т-ра газа в течение 12 суток составляла 50—70°, а нафталиновый промыватель был отключен, наряду с большим кол-вом конденсата обнаружены значительные отложения $C_{10}H_8$. Почти полная закупорка газопровода вынудила прибегнуть к способу, применяемому для очистки сильно инкрустированных водопроводов. Стенки газопровода были очищены при помощи спец. устройства со скребками, передвигаемого давлением воды; снятые отложения $C_{10}H_8$ удалены последующей промывкой водой. В дальнейшем очистка успешно проводилась цилиндрич. скребковым устройством с электрич. приводом. Особое внимание следует обращать на сток конденсата. В. Загребельная

69662. **Промышленное полукоксование с газовым носителем.—** (Large-scale carrier gas carbonisation in the North Thames Gas Board.—), Gas Times, 1955, **83**, № 846, 224—226, 228 (англ.)

Описываются опыты по промышленному полукоксованию угля в непрерывнодействующих вертикальных ретортных печах на з-де в Боу Коммон (Англия) с подачей в основание печи полукоксового, водяного или смешанного газа, улучшающего теплообмен и охлаждающего полукокс. Н. Лапидес

69663. **Опыт изучения органического вещества прибалтийских сланцев. Семенов С. С.,** Изв. АН ЭстССР, 1954, 3, № 3, 391—401

Доказано наличие следующих функциональных групп в керогене прибалтийских сланцев; карбоксильной, гидроксильной, карбонильной, омыляемых — сложноэфирных и ангидридных группировок, метоксильных групп. Доминирующее значение имеют кислые группировки. Расчет числа углеродных связей в органич. в-ве сланца, произведенный по теоретич. ур-нию, выведенному автором, свидетельствует о наличии циклич. ароматич. структур (20—25% общего С). Последние представлены в виде фенолсодержащих структур, с боковыми цепями, преимущественно нормального строения. При окислении этих структур $KMnO_4$ образуются одно- и двуосновные к-ты нормального строения. При окислительной деструкции в первую очередь происходит разрыв гидроксилсодержащего ароматич. ядра с образованием карбоксила со стороны цикла; дальнейшему окислению подвергаются гетероатомные окончания боковых цепей с образованием двуосновных к-т нормального строения. Б. Энглин

69664. **Исследование влияния верхнего предела крупности технологического сланца на процесс полукоксования в туннельных печах «Кивиыли». Шелоумов В. В., Эпштейн С. Л.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1956, вып. 5, 189—196

Исследована полнота процесса полукоксования в зависимости от гранулометрич. состава сланца, и высоты загрузки вагона. Показано, что верхний предел крупности сланца составляет 100 *мм*; при большем размере кусков сланец не успевает прогреваться, что приводит к большой потере продуктов в полукоксе, а при очень небольших размерах кусков сланцевая пыль засоряет циркуляционную систему печи. Нижняя часть загрузки полукоксуется полнее, чем верхняя. Н. Лапидес

69665. **Использование ретортной сланцевой смолы. Торн** (Retort oil shale for chemicals. Thorn H. M.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 7, 155—160 (англ.)

Проведено исследование состава сланцевых смол, полученных различными способами. Дан подробный хим. состав фенольной фракции и ароматич. углеводородов, а также выход и состав газов, получаемых при перегонке сланцев. З. Векслер

69666. **О природе нейтральных кислородных соединений легкой фракции сланцевой смолы. Кылль А. Т., Дегтерева З. А.,** Изв. АН ЭстССР, 1954, **3**, № 4, 553—562

Проведено исследование нейтр. кислородных соединений (НКС) легкой фракции сланцевой смолы, представлявшей собой смесь 20% газового бензина, 20% печного бензина и 60% дистиллата легкого масла, освобожденную от кислых и основных соединений и отогнанную до 200°. Наиболее эффективным методом удаления НКС, позволяющим почти полностью освободить углеводородную часть от кислорода, является метод адсорбции на силикагеле; содержание НКС во фракции до 200°, определенное этим методом, составило 9,4%. Показано, что НКС состоят из карбонильных (54%), сложноэфирных (17%) и гидроксильных (29%) соединений. Метанольные и щел. экстракты, полученные из легкой фракции, содержат до 30% НКС. Выделением карбонильных соединений через их кристаллич. соединения — семикарбазоны, получены фракции, соответствующие кетонам с длиной цепи C_6 — C_{10}. Б. Энглин

69667. **Газификация прибалтийского сланца в кипящем слое. Письмен М. К., Ермаков В. Г., Белянин Ю. И.,** Газ. пром-сть, 1957, № 3, 5—8

Газификация эстонских и ленинградских сланцев в кипящем слое проводилась на полупромышленном газогенераторе, производительностью 50 *т* в сутки, диам. 1,5 *м* и высотой 9,5 *м*. При изменении уд. расхода воздуха от 0,7 до 1,4 $нм^3/кг$ теплотворность газа ленинградского сланца менялась от 1670 до 800 $ккал/нм^3$ (с учетом газбензина). Выход газа изменялся при этом от 0,84 до 1,77 $нм^3/кг$; к. п. д. газификации оставался 53—56%, а тепловой к. п. д. снижался с 80% до 68%. Содержание углерода в золе 4—5%. При газификации эстонского сланца на паро-воздушном дутье увеличение содержания горючего в сланце вызывало увеличение уд. расхода воздуха. Опыты показали возможность газификации сланцевой мелочи в кипящем слое для получения отопительного газа на газогенераторах, не отличающихся от применяемых для газификации бурых углей. И. Марьясин

69668. **Рационализация производства на газовом заводе. Трутновский** (Fünf Jahre Rationalisierung in einem mittleren Gaswerk. Trutnovsky Hans), Gas, Wasser, Wärme, 1956, **10**, № 12, 309—317 (нем.)

Описаны усовершенствования, осуществленные на одном из австрийских газовых з-дов, построенном в 1945 г. И. Марьясин

69669. **Применение карбюрированного водяного газа в районе Северной Темзы. Бернс** (Carburetted water gas in the North Thames area. Burns J.), Gas Times, 1954, 79, № 823, 549—551, 564 (англ.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 69396.

69670. **О возможности применения неспекающихся, в частности, бурых углей на газовых заводах. Коларж, Зайдль** (K možnosti použiti nespékavých uhli včetně uhli hnědých v karbonisačnich plynarnách. Kolář Miloslav, Saidl Jaroslav), Paliva, 1955, **35**, № 4, 99—103 (чешск.; рез. русск., нем.)

По материалам лабор. исследования рассмотрена возможность введения в шихту камерных печей газовых з-дов до 30—50% бурого угля. К. З.

69671. **Применение обогащенного кислородом воздуха при газификации лигнитов. Бартолини, Ламанна** (Uso di aria surossigenata nella utilizzazione di ligniti xiloidi. Bartolini Italo, Lamanna Gaetano), Calore, 1955, **26**, № 6, 259—268 (итал.)

Рассмотрены типы газогенератов, состав получаемых газов и экономика газификации углей на обогащенном дутье. Приведены данные об опыте газификации лигнитов в Италии. В газогенераторе Коллера при газификации мелочи 25 + 30 *мм* с влажностью 30% и зольностью 20—30% получен газ состава в %: CO 37; CO_2 19; H_2 35—36; N_2 6—7; CH_4 1—2; C_nH_m 0,2—0,3. По расчетам авторов, стоимость 1 *кал* тепла в газе, полученном в газогенераторе Винклера, является миним. при газификации лигнитов. З. Б.

69672. **Изучение кинетики процесса газификации. Роль диффузии и режима потока в реакциях газификации. Эргюн** (Flow experiments in studying kinetics. Role of diffusion and influence of flow pattern in gasification reaction. Ergun Sabri), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 10, 2075—2080 (англ.)

Изучено влияние диффузии и скорости газового потока (СГП) на скорость р-ции CO_2 с активированным углем и металлургич. коксом при т-рах 900 и 1100°. Опыты проводились в вертикальной фарфоровой трубке 2,22 *см* внутреннего диаметра и 56 *см* длиною по проточной методике в стационарном и в кипящем слоях углеродистых материалов (УМ) с размером зерен 0,86—0,60 *мм* и 0,080—0,074 *мм*; навески УМ брали в кол-ве 3,0 и 8,0 *г*. В опытах по изучению роли диффузии CO_2 разбавляли He или N_2. В стационарном слое при СГП 480 $см^3$ в 1 мин. степень конверсии CO_2 активированным углем не зависела от парц.

давления CO_2 и падала с увеличением конц-ии CO_2 при СГП 180 *см*³ в 1 мин. В кипящем слое повышение СГП увеличивало скорость р-ции до известного предела за счет снижения эффекта перемешивания по длине канала, а затем наступало уменьшение скорости р-ции за счет чрезмерного псевдоожижения. Приведен расчет максим. скорости массопередачи и скорости р-ции H_2O с коксом при 1200° (навеска 5,0 *г*, размер зерен 0,35—0,25 *мм*) и показано, что скорость диффузии в условиях опыта превышает скорость газификации более, чем в сотни раз. Н. Дабагов

69673. **О выносе горючих компонентов из кислородной зоны. Китаев Б. И.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 286—290

Обсуждаются результаты эксперим. изучения структуры горячих факелов при ламинарном и турбулентном режимах, имеющие важное значение для теории и практики газификации на паро-кислородном дутье. Б. Энглин

69674. **Некоторые особенности генераторного газа как моторного топлива. Величкин И. Н.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 319—327

При исследовании процесса сгорания генераторного газа в газогенераторном тракторном двигателе Г-58 выяснилось влияние состава рабочей смеси на стабильность сгорания, общий коэф. наполнения (ОКН) и индикаторный к. п. д. двигателя. Работа двигателя Г-58 характеризуется пониженной стабильностью процесса сгорания, являющейся одной из причин уменьшения мощности двигателя. Показано, что при значительном обеднении смеси наблюдается увеличение индикаторного к. п. д. и ОКН газогенераторных двигателей, что создает особо благоприятные условия для применения качественно-количественного регулирования горючей смеси в этих двигателях и повышения их экономичности. Б. Энглин

69675. **Удешевление газа путем применения способа «Rochdale». Никлин, Редман** (The «Rochdale» process — a way to cheaper gas? Nicklin T., Redman N.), Gas Times, 1954, 78, № 815, 358—359, 362—364, 369 (англ.)

С целью увеличения производительности реторт и снижения стоимости бытового газа, получаемого при полукоксовании угля в непрерывнодействующих вертикальных ретортных печах с внешним обогревом, был исследован процесс получения бытового газа в тех же печах с дополнительной подачей холодного газа (водяного, полукоксового или смеси их) в основание печи, благодаря чему полукокс охлаждался и мог выгружаться без предварительного охлаждения паром. Нагретый газ, проходя через уголь, увеличивал теплообмен. Производительность печи по углю возрастала. Благодаря отсутствию подачи пара при выгрузке полукокса, удлинялся срок службы огнеупоров печи. Из приводимых результатов опытов видно, что путем применения подачи холодного газа в печь можно достигнуть значительного снижения стоимости газа, увеличения производительности печи при наименьших капитальных затратах, большей гибкости процесса по производительности и выходу кокса, возможности использования низкосортных углей и угольной мелочи и получения полукокса, более пригодного для бытовых целей. Н. Лапидес

69676. **Первая промышленная установка, работающая по способу «Rochdale». Берд, Хардман** (The «Rochdale» process. Commissioning the first commercial scale plant. Bird J. P., Hardman F.), Gas Times, 1955, 83, № 846, 213—215 (англ.)

Сообщение об опыте работы промышленной коксогазовой установки по скоростному непрерывному произ-ву каменноугольного газа, с газовым теплоносителем. Скорость коксования и выход газа (водяной) при этом способе были вдвое выше, а выход по теплотворности такой же, как при обычном процессе. Теплотворность полученного газа 4000 *ккал/м*³. Н. Кельцев

69677. **Исследование и усовершенствование генераторов водяного газа. Махорин К. Е.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 111—122

Приведены результаты исследований процесса получения водяного газа в газогенераторах диам. 1,9, 2,5 и 3,4 *м* из антрацита АК и коксика Енакиевского з-да. Предложен метод расчета оптимальной продолжительности цикла при заданном характере изменения интенсивности образования водяного газа в течение цикла. Рекомендуется для повышения интенсивности газификации и предотвращения растрескивания антрацита проводить предварительную термич. обработку его в шахтной печи, установленной между бункером и газогенератором. Н. Кельцев

69678. **Газ из бурого угля на новом заводе в Австралии. Часть 1. Процесс газификации. Кеннеди** (Gas from brown coal... The Morwell project. Part 1. The gasification process. Kennedy G. L.), Chem. Engng and Mining Rev., 1956, 49, № 2, 41—48 (англ.)

Завод вырабатывает городской газ из буроугольных брикетов на парокислородном дутье в газогенераторах Лурги под давл. 28 *ат*; дано описание технологич. схемы и отдельных операций процесса, включая получение кислорода. В. Кельцев

69679. **Торфяные двухзонные газогенераторы Укрнистопливо. Ямпольский Н. Г.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 351—357

Даны схема установки и конструкция газогенератора для работы на высокозольном влажном торфе, без предварительной подсушки. Воздух в зону горения подается через решетку вставных фурм, чем достигается выравнивание теплового напряжения по сечению шахты и предохраняется кладка генератора от шлакования при газификации торфа, дающего легкоплавкую золу. Приведены результаты эксплуатации этих генераторов на электростанциях. Н. Кельцев

69680. **Изготовление газогенераторов. Полников Н. Т.** В сб. Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 198—201

Описание конструкций и технич. характеристик газогенераторов, изготовляемых Южно-Уральским машиностроительным з-дом. Н. Кельцев

69681. **Подземное хранение газа. Дельсоль** (Le stockage souterrain du gaz. Delsol R.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, 11, № 11, 1391—1405 (франц.; рез. англ., исп.)

Приведены геологич. характеристики куполообразной структуры, подготовленной в районе Парижа для подземного хранения коксового газа. При первой очереди (конец 1956 г.) в это хранилище будет закачиваться 400—500 тыс. *м*³ газа в сутки, с доведением общего кол-ва хранимого здесь газа до 30 млн. *м*³. Описаны трудности, встретившиеся при решении проблемы хранения коксового газа в водонасыщенных пластах; даны краткие сведения о наземных сооружениях и газопроводах для закачки и отбора газа из хранилища и о графике потребления газа в Париже после введения его в эксплуатацию. К. З.

69682. **Адсорбционная очистка коксового газа от органических сернистых соединений и тяжелых углеводородов. Сообщение 1. Лабораторное исследование адсорбции бензола, тиофена и нафталина активированным углем. Зельвенский Я. Д., Грузинцева А. Н.,** Тр. Гос. н.-и. проект. ин-та азотн. промсти, 1954, вып. 3, 109—138

В результате лабор. исследования для очистки коксового газа от тяжелых углеводородов и органич.

S-соединений рекомендуются гранулированные активированные угли марки АР-3 или Е. Определены изотермы адсорбции (А) тиофена в интервале конц-ий 140—650 *мг/м*^{3} и C_6H_6 в интервале 1000—4000 *мг/м*^{3} из влажного газа при т-ре 8—25°. Установлено, что А тиофена из влажного газа в присутствии C_6H_6 сокращается вдвое при конц-ии последнего 1000 *мг/м*^{3} и в 5 раз при конц-ии C_6H_6 4000 *мг/м*^{3}. При А C_6H_6 и тиофена наблюдается небольшое обогащение адсорбированной фазы тиофеном. Опыты по динамике А подтвердили, что проскок C_6H_6 происходит несколько раньше, чем проскок тиофена. Понижение т-ры А заметно увеличивает емкость по C_6H_6. Активированный уголь полностью очищает газ от паров нафталина. Обычный режим регенерации угля водяным паром при 120—150° обеспечивает удаление лишь части адсорбированного нафталина; более полное удаление нафталина из угля может быть достигнуто путем повышения т-ры регенерации до 300°. В. Загребельная

69683. **Удаление углекислоты из газа водой под давлением. Йилек** (Vypírání kysličníku uhličitého z tlakového plynu vodou. Jílek J.), Paliva, 1957, **37**, № 2, 46—56 (чешск.; рез. русск., нем.)

Проведен расчет процесса очистки газа на CO_2 в насадочном скруббере водой под давл. 20 *ата*; рассмотрены и установлены расчетные зависимости эффективности процесса от физ. параметров: скорости газа, расхода воды, диаметра и высоты скруббера, поверхности насадки, т-ры и давления, степени улавливания CO_2 и др., с сопоставлением расчетных данных с практически наблюдаемыми в производственных условиях. Выведены оптимальные условия процесса. К. З.

69684. **Тонкая очистка магистрального газа. Куккук** (Feinreinigung von Ferngas. Kuckuk W.), Techn. Mitt., 1955, 48, № 5, 249—255 (нем.)

Для коксового газа (Г), предназначенного для дальнего газоснабжения, установлены высокие требования: точка росы $\leqslant 5°$; содержание нафталина (I) не выше 5 *г/Р* в 100 *м*^{3}, где *Р* — давление в *ата* на входе Г в газопровод; содержание NO $\leqslant 0{,}5$ *см*^{3}/*м*^{3}. Описаны методы, обеспечивающие тонкую очистку Г. NO удаляется окислением в NO_2 при давл. $\geqslant$ **2** *ата* и т-ре 60—90° содержащимся в Г O_2 в кол-ве $\geqslant 0{,}2$ об.% с последующим поглощением NO_2. Для сушки Г и выделения I применяют методы абсорбции, адсорбции и охлаждения. Лучшим поглотителем для I является тетралин (даны техно-экономич. показатели двух установок мощностью 25 000 и 60 000 *нм*^{3} в 1 час). Лучшим поглотителем влаги является силикагель. Приведены схемы и описания применяющихся в пром-сти различных способов очистки Г от I и осушки. Н. Кельцев

69685. **Опыт замены воздуха кислородом при сухой сероочистке газа. Кейллор** («Operation oxygen». Keillor Geo E. H.), Gas Times, 1953, **77**, № 803, 27—28, 30, 32 (англ.)

См. также РЖХим, 1954, 45448

69686. **О сжигании рейнских сырых бурых углей в пылеугольных топках. Ленкевиц** (Über die Verbrennung rheinischer Rohbraunkohle in Staubfeuerungen. Lenkewitz H.), Braunkohle, 1955, **7**, № 11/12, 242—248 (нем.)

Обсуждается вопрос о выборе топок для сжигания высокозольного рейнского бурого угля (БУ). Рассматриваются причины зашлаковывания топочных устройств. Изучалось влияние т-ры и газовой среды на образование CaS. В окислительной атмосфере образуется только $CaSO_4$, который при 1200° диссоциирует с образованием CaO. В среде $CO:CO_2 = 2:1$ вначале образуется $CaSO_4$, однако при 800—1000° значительная часть его восстанавливается в CaS. При дальнейшем повышении т-ры CaS переходит в CaO. Для уменьшения зашлаковывания горячих поверхностей при сжигании рейнского БУ необходимо снизить т-ру горения. Реконструкцией топочного пространства котла (приводится схема и распределение т-р в топочном пространстве) удалось снизить т-ру горения с 1300 до 1050°, что позволило удлинить время работы с 1600 до 13 000 час. Дана общая характеристика котлов высокого давления с большой паропроизводительностью (450 *т/час* и выше) с различными топочными устройствами, работающими на БУ. Б. Энглин

69687. **Ситовой состав шихты — важнейший показатель ее качества. Эйдельман Е. Я.,** Кокс и химия, 1957, № 1, 8—10

Замечания к статье С. Г. Аронова и В. А. Кулясова (РЖХим, 1956, 48033). Предлагается оценивать ситовой состав шихты по остаткам на ситах с отверстиями 3 и 1 *мм* и по выходу класса 0,2—0 *мм*, так как принятая в настоящее время оценка ситового состава шихты по выходу класса < 3 *мм* недостаточна. Необходимо разработать режимы дробления и внести в конструкцию дробильных устройств соответствующие изменения для предотвращения усиленного истирания частиц и уменьшения содержания класса 0,2—0 *мм*. Для характеристики ситового состава шихты, получаемой при избирательном измельчении, предложен индекс, вычисляемый по размерам отверстий в ситах, через которые проходит соответственно 5, 25, 50, 75 и 95% угля. Г. Стельмах

69688 П. **Аппарат для быстрой промывки угля и пород, в частности для контроля работы отсадочных машин, предназначенных для мелкого угля. Гроссенбах** (Schnellabschwimmgerät für Kohle und Berge, insbesondere zur Überwachung des Betriebs von Feinkohlensetzmaschinen. Grossenbach Otto). Пат. ФРГ 924441, 3.03.55

Аппарат снабжен двумя отделениями для наполнения тяжелым р-ром, в котором разделение легких и тяжелых составных частей достигается с помощью сита, запирающего отделение. Запирающее сито находится в р-ре и доступно снаружи. Аппарат изготовлен совместно с сосудом-подставкой. Приводятся схема и описание аппарата. Б. Энглин

69689 П. **Газификация пылевидных и мелкозернистых топлив.** (Gasification of granular to pulverulent fuels) [Badische anilin & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 717812, 3.11.54 [Fuel. Abstrs, 1955, **17**, № 4, 31 (англ.)]

В газогенераторе газифицирующая среда с интервалами проходит через топливный слой снизу вверх и сверху вниз. При нисходящем движении среды топливный слой находится в статич. состоянии, при восходящем топливо турбулизуется. Часть топлива, поступающего на газификацию, вводится в генератор во время нисходящего движения среды, поэтому она распределяется непосредственно над статич. топливным слоем. О. Кальницкий

69690 П. **Устройство для определения и регулирования температуры и толщины слоя золы в газогенераторах и других аналогичных аппаратах.** (Device for determining and regulating the temperature and depth of ash in gas-producers and like furnaces.) [Gaz. de Grance (G. D. F.) Service National.]. Англ. пат. 694350, 15.07.53

Предложено регулировать режим газогенераторов или других аппаратов, работающих на твердом топливе, с помощью одной или нескольких термопар, установленных в слое золы или остатка в нижней части аппарата. Термопары связаны с релейным устройством; с помощью последнего производится пуск, остановка и изменение скорости мотора, приводящего во вращение колосниковую решетку. Даны электрич. и монтажная схемы. Н. Кельцев

69691 П. Метод и аппаратура для конверсии и метанирования генераторных газов. Ширенбек (Verfahren und Vorrichtung zur Konvertierung und Methanisierung von Generatorgasen. Schierenbeck Julius). Пат. ФРГ 927686, 16.05.55

Метод конверсии и метанирования характеризуется тем, что оба процесса взаимосвязаны и тепло одной р-ции используется для другой. Газы конверсии из конвертора поступают на метанирование с нужной т-рой, а тепло метанирования используется прямо или косвенно для получения с помощью теплообменников пара, добавляемого к газу, идущему на конверсию. Дана схема конвертора, метанизатора и теплообменников. А. Мосин

69692 П. Сменяемый короб в трубчатых аппаратах по сухой сероочистке газов (Panier amovible d'épurateurs tubulaires pour la désulfuration à sec des gaz) [Didier-Kogag Hinselmann Koksofenbau und Gasverwertung A.-G.]. Франц. пат. 1082176, 27.12.54 [Genie chim., 1955, 73, № 6, 178 (франц.)]

Непроницаемая для газа крышка короба имеет конич. форму; сужение цилиндрич. формы корпуса возможно как кверху, так и книзу. И. Богданов

69693 П. Сероочистка промышленных газов, содержащих двуокись углерода. Эма, Мурата (炭酸瓦斯を含む工業瓦斯の脫硫方法○江間源三，村田幹雄)，[別府化學工業株式會社] Бэппу кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 436, 27.01.55

При очистке содовым р-ром (СР) промышленных газов, содержащих CO_2 (опыты проводились с газом, содержащим до 8,5% CO_2), от S-соединений предложено к части СР, подлежащего регенерации, добавлять $Ca(OH)_2$ — оптим. кол-во 1,2—1,5 от теоретич. р-ции:

$$2NaHCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Na_2CO_3 + CaCO_3 + 2H_2O$$
$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3.$$

Другая часть СР подвергается обычной регенерации продувкой воздуха. Затем обе части смешиваются, что сопровождается р-цией $\geqslant NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$; конц-ия соды в виде $Na_2CO_3 \geqslant 0,7\%$ (в этом случае степень очистки 82%). При дальнейшем ее снижении резко падает степень очистки газа. Выпадающий в осадок $CaCO_3$ способствует быстрому осаждению взвешенной в р-ре S. Метод позволяет значительно снизить расход соды и упростить технологию процесса. Ю. Ермаков

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

69694. Всесоюзное межвузовское совещание по химии нефти. Хромов С. И., Вестн. Моск. ун-та, Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 1, 205—206

69695. Новый нефтеперерабатывающий завод. Уибер (New refinery studied. Weber George), Oil and Gas. J., 1955, 54, № 4, 56—57 (англ.)

Описывается новый нефтеперерабатывающий з-д производительностью ~ 5000 $м^3$ в сутки, строительство которого предполагается закончить в 1957 г. в г. Портсмуте (Род Айланд США). З-д будет иметь 5 установок каталитич. конверсии: крекинга, реформинга, алкилирования, полимеризации и гидрирования. В основном, з-д будет производить высокооктановый бензин (55—60% на сырье), с октановым числом до 100. Предусматривается, в зависимости от необходимости, производить также в различных кол-вах дизельное топливо, тяжелое остаточное топливо, кокс и т. д. Н. Лапидес

69696. О константах равновесия головных углеводородов нефтей. Старобинец И. С., Парпиев А., Изв. АН ТуркмССР, 1957, № 1, 101—103

Экспериментально определены константы равновесия газообразных углеводородов нефтей одного месторождения Туркменской ССР. Глубинные пробы, отобранные при давлении на забое выше давления насыщения, выдерживались в спец. бомбе до установления термодинамич. равновесия и затем подвергались многоступенчатому разгазированию при определенных давлении и т-ре. Газ отбирался через каждые 10—20 *атм* падения давления до атмосферного, после чего из жидкой фазы отгонялась фракция до 122° и в выделенных газе и бензине определялось содержание отдельных углеводородов. Константы равновесия рассчитывались по ф-ле $K = Y/X$, где X и Y — мольные доли отдельных углеводородов соответственно в газовой и жидкой фазах в момент равновесия, K — константа равновесия, и сравнивались с литературными данными. Показано, что газообразные углеводороды нефтегазовой смеси ведут себя термодинамически как индивидуальные углеводороды, и их константы равновесия близки литературным данным. Э. Левина

69697. Исследование спектров люминесценции фракций нефти. Мамедов Х. И. В сб.: Люминесцентный анализ. Минск, АН БССР, 1956, 47—53. Дискусс., 51—53

Исследованы спектры флуоресценции узких керосиновых фракций нефти в ближайшей УФ-области. УФ-спектры люминесценции фотографировали на диапозитивную фотопластинку с марками почернения при помощи кварцевого спектрографа ИСП-66. В качестве источника света применяли кварцевую лампу ПРК-4. Исследованы следующие составные части керосиновой фракции: суммарная ароматика, деароматизированный, депарафинизированный, деароматизированно-депарафинизированный керосин и нормальные парафины из керосиновой фракции. Показано, что флуоресценция нефти (керосина) преимущественно обусловливается ароматич. соединениями, входящими в их состав. В керосине флуоресценция в ближней УФ-области в основном вызывается конденсированными ароматич. соединениями, в частности нафталином и его гомологами. Видимая флуоресценция керосиновой фракции нефти может быть вызвана присутствием производных антрацена. И. Р.

69698. Нефтеперерабатывающая промышленность в Италии. Стелла (L'industria della raffinazione del petrolio in Italia. Stella Tullio), Rassegna chim., 1956, 8, № 5, 3—6 (итал.)

В 1954 г. в Италии на 36 з-дах общей проектной мощностью 21,8 млн. *т* переработано ~ 16 млн. *т* нефти, что составляет 74% производительности установок; 55% всей производственной мощности приходится на Северную Италию. Из 36 з-дов 7 имеют мощность до 100 тыс. *т* в год; 8 101—200, 9 201—500, 4 501—1000, 6 до 1500, 1 1700 и 1 2800 тыс. *т*. Всего вырабатывалось (в % на перерабатываемую нефть) бензина 17,4 (2814 тыс. *т*), керосина 6,4 (967 тыс. *т*), газойля 19,5 (3163 тыс. *т*), жидких, тяжелых топлив 48,7 (7875 тыс. *т*). Внутреннее потребление составляло (тыс. *т*): бензина 1175, керосина 221, газойля 1417, тяжелых топлив 5291. Рост экспорта нефтепродуктов характеризуется следующими данными (тыс. *т*): 1950 г. 996, 1951 г. 1425, 1952 г. 2895, 1953 г. 5156, 1954 г. 6600. В. Щекин

69699. Характеристика асфальто-смолистых веществ из восточных нефтей и распределение их при технологических процессах производства масел. Велизарьева Н. И., Жердева Л. Г. В сб.: Хим. состав и эксплуатац. свойства смазочн. масел. М., Гостоптехиздат, 1957, 113—125

Исследованы асфальто-смолистые в-ва, содержащиеся в сернистых и малосернистых нефтях, с применением современных методов разделения (пропан, фенол, силикагель, перегонка в глубоком вакууме) и анализа (гидрирование, оптич. методы). Показано, что смолы, выделенные из нефтей, представляют собой широкую гамму фракций с различными мол. весом и степенью ненасыщенности. Значение x в ф-ле среднего ряда смол C_nH_{2n-x} для отдельных фракций их изменяется от 10 до 34 и более. Кол-во смол, выделенных пропаном, меньше кол-ва силикагелевых смол. Смолы, выделенные пропаном, имеют больший мол. вес, большее содержание H и меньшее содержание N и S по сравнению с силикагелевыми смолами. При обработке остаточного сырья пропаном не растворяются асфальтены и смолы с высоким мол. весом (~700—800), высокой степенью ненасыщенности (ф-ла среднего ряда порядка C_nH_{2n-32}) и высокой коксуемостью (~ 20%). Растворяются в пропане и остаются в деасфальтированном сырье смолы более низкого мол. веса (~ 470—580), с меньшей ненасыщенностью (ф-ла среднего ряда порядка C_nH_{2n-18} или C_nH_{2n-20}) и с меньшей коксуемостью (~8—12%). При обработке смол фенолом растворяются главным образом низкомолекулярные смолы (мол. в. 470—550) с большой плотностью ~ 1,07), высоким суммарным содержанием S, N и O (~ 11%) и низким содержанием H (8,7%). Смолы, не растворимые в феноле, характеризуются высоким мол. весом (830—870), меньшей плотностью (~ 1) и большим содержанием H (~ 10%). Методами каталитич. гидрирования и кольцевого анализа смол из сернистых и малосернистых нефтей, растворимых в пропане, а также смол, содержащихся в дистиллатах показано, что исследованные смолы являются полициклич. соединениями, содержащими S, N и O; средние молекулы состоят из 4—6 колец. В средней молекуле смол, помимо ароматич., содержатся также в значительном кол-ве (до 50%) нафтеновые кольца и парафиновые цепи (40—50%), в основном короткие. И. Р.

69700. Состав и свойства высокомолекулярных соединений нефти. Сергиенко С. Р., Давыдов Б. Э., Делоне И. О., Тетерина М. П. В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 6. М., Гостоптехиздат, 1956, 22—37

Сообщение о результатах работ по изучению хим. состава и свойств смол трех нефтей (Туймазинской, Ромашкинской, Бавлинской) Урало-Волжского нефтяного района. Б. Энглин

69701. О характере ароматики и смол, содержащихся в высококипящих фракциях нефтей. Жердева Л. Г., Сидляронок Ф. Г., Велизарьева Н. И., Химия и технология топлива, 1956, № 1, 17—26

С применением фракционирования р-рителями, молекулярной перегонки, адсорбционного разделения, ИК-спектроскопии, каталитич. гидрирования и т. п. исследовано строение и свойства ароматич. продуктов (АП) (углеводороды, O, S и N-содержащие органич. соединения) и смол, содержащихся в парафиновых сернистых (ПС) и малопарафиновых малосернистых (ММ) нефтях. Во фракции АП, выделенных из ПС с повышением мол. веса (с 390 до 1100), возрастает содержание H (с 10,76 до 11,87%), несмотря на увеличение цикличности (с 3 до 5 циклов в средней молекуле); содержание парафиновых цепей также возрастает (с 53 до 60%). В средней молекуле преобладают ароматич. циклы (от 36 до 24%); нафтеновых колец содержится от 11 до 6,7%. С повышением мол. веса соотношение кольцо : цепь уменьшается, обусловливая соответствующее изменение физ.-хим. свойств фракции. Фракции не содержат O и N, а содержание S в них с повышением мол. веса падает с 3,2 до 2,45%. Для фракции АП, выделенных из ММ, установлены те же закономерности: повышение мол. веса сопровождается увеличением содержания в средней молекуле H (с 10,5 до 11,86%), парафиновых цепей (с 48,5 до 57%), нафтеновых циклов (с 15,5 до 24,4%) и уменьшением содержания ароматич. колец с 36,1 до 18,5%. Большая цикличность АП из ММ дает низкие и отрицательные индексы вязкости у ее фракций. Фракции смол, выделенные из ПС, имеют мол. в. 280—800, содержат S 3,59—4,72%, O 3,13—4,61%, H 9,35—9,85; N 0,59—1,3% и имеют полициклич. характер. Смолы из ММ близки по содержанию H, N и O к смолам из ПС, но содержат меньше S (0,74—1,54%). Содержание ароматич. колец в смолах выше, чем нафтеновых; парафиновых цепей содержится 40—50%; S и O входят, по-видимому, в состав циклов. Гидрированием ароматич. фракций показано, что коэф. Флюгтера для них должен быть принят равным 0,5, вместо обычно применяемого 0,85. В. Щекин

69702. Химический состав и эксплуатационные свойства дизельных масел из сернистых нефтей. Жердева М. Г., Кроль Б. Б. В сб.: Хим. состав и эксплуатац. свойства смазочных масел. М., Гостоптехиздат, 1957, 46—60

Охарактеризовано качество масел из сернистых нефтей и изучено их поведение при работе в двигателе, причем для исследования взяты летнее и зимнее дизельные масла (ДМ) селективной очистки, полученные из смеси бавлинской, туймазинской, зольненской и покровской нефтей; летнее ДМ — смесь дистиллятного и остаточного масел, зимнее — дистиллятное масло. Для сравнения изучалось товарное масло из бакинских нефтей (ГОСТ 5304-50). В результате исследования хим. состава исходных ДМ и тех же масел после 100 и 900 час. испытаний их в чистом виде и с присадками азнии-4, циатим-339 и азнии-циатим-1 на серийных двигателях показано, что ДМ из сернистых нефтей с присадкой азнии-4 должно применяться наравне с маслом ГОСТ 5304-50, а с присадкой циатим-338 наравне с маслом ГОСТ 5304-54. Особенности хим. состава ДМ из сернистых нефтей: высокое содержание ароматич. углеводородов и наличие S-соединений обусловливают хорошие противоизносные свойства; нафтеновые углеводороды характеризуются малым содержанием циклов в молекуле и высоким содержанием парафиновых цепей, что обеспечивает хорошие вязкостно-температурные свойства масел. ДМ из сернистых нефтей должны применяться с моющими присадками; эффективной моющей присадкой является циатим-339. Установлено, что в процессе работы в двигателе в первую очередь изменяются тяжелые ароматич. фракции с отрицательными значениями индекса вязкости; заметное снижение их содержания в масле после работы сопровождается повышением содержания смолистых в-в. Содержание нафтеновых углеводородов и ароматич. фракций с положительными значениями индекса вязкости в отработанных и исходных ДМ близки между собой. А. Нагаткина

69703. Пути улучшения качества химических реагентов. Матвеев Е. И., Нефт. х-во, 1957, № 3, 14—16

При получении углещелочных реагентов для хим. обработки глинистых р-ров рекомендовано совмещение процесса нагрева (при 70—80°) и механич. перемешивания. И. Руденская

69704. Автоматизация в нефтяной промышленности. Легран (Application de l'automatisme dans l'industrie des pétroles. Legrand C.), Organis. scient., 1956, 30, № 8-9, 194—196 (франц.)

Кратко освещаются основные принципы и значение автоматизации предприятий нефтяной пром-сти. В. Щекин

69705. Каталитический крекинг в движущемся слое. Акияма (流動接觸分解法○秋山忠明），化學工業，Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 7, 602—604 (японск.)

Описана работающая в Японии установка Standard Oil Development Co., Модель IV, производительностью 2000 $м^3$ в день. Установка дает высокооктановый бензин, в газе содержится много углеводородов C_2—C_4, особенно олефинов. Л. Левин

69706. Процесс каталитического крекинга в две ступени. Хелдман, Кунрёйтер, Маршалл, Ребейн (Cat cracking now in two stages. Heldman J. D., Kunreuther F., Marshall J. A., Rehbein C. A.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 5, 166—170 (англ.)

Описаны результаты работы по новому процессу Shell Oil Co. двух опытных и одной промышленной установок. Процесс (с применением псевдоожиженного Al — Si-катализатора (К)) состоит в следующем: сырье поступает в реактор 1-й ступени, где поднимается снизу вверх вместе с регенерированным К. В реакторе 1-й ступени т-ры выше, время пребывания сырья меньше и сырье лучше контактируется с К, чем в реакторах обычного типа, благодаря чему достигаются лучший выход бензина и меньшее коксоотложение. После реактора 1-й ступени пары продукта и К разделяются, первые идут во фракционную колонну, а К поступает в реактор 2-й ступени обычного типа, питаемый газойлем с низа колонны. Двухступенчатость (или многоступенчатость) позволяет вести крекирование селективно и выводить из зоны р-ции образовавшийся бензин, не допуская его дальнейшего значительного крекинга. А. Равикович

69707. Рексформинг. Эванс (Rexforming. A new refining process. Evans J.), Petroleum, 1955, 18, № 11, 419—421, 424 (англ.)

Описан процесс каталитич. переработки бензинов с целью получения высокооктанового продукта. Сырье в первичной фракционной колонне разделяют на легкую, среднюю и тяжелые части. Среднюю часть подвергают ароматизации на установке платформинга. Из продукта платформинга после охлаждения в сепараторе выделяют газ, богатый H_2, часть которого возвращают в реактор платформинга. Жидкий продукт дебутанизируют, после чего в экстракционной колонне из него выделяют высокооктановые компоненты, ароматич. и низшие парафиновые углеводороды. Верхний продукт экстракционной колонны (высокомолекулярные низкооктановые компоненты) возвращают на повторную переработку; растворенные углеводороды отпаривают из р-рителя. Платформинг в мягких температурных условиях дает продукт с октановым числом (ОЧ) 75—85, содержащий 35—45% ароматич. углеводородов. После экстракции получают продукт, имеющий ОЧ ~ 100, содержащий 56—60% ароматич. углеводородов. Исследование продукта платформинга показало, что при общем ОЧ продукта 95—100, неароматич. часть имеет ОЧ 20—40, причем основное снижение ОЧ объясняется присутствием высококипящих парафиновых углеводородов. Установлено, что снижение давления наряду с увеличением выхода ароматич. углеводородов снижает качество неароматич. части продукта, вследствие чего для одинакового ОЧ продукта содержание ароматич. углеводородов в продукте должно быть при низком давлении выше приблизительно на 5—8%. В то же время конц-ия ароматич. углеводородов в продукте с ОЧ 96 может быть понижена на 10%, если ОЧ неароматич. части продукта повышается с 50 до 65. Поэтому в процессе рексформинга стадия платформинга проводится в таких условиях, чтобы ароматизация сопровождалась селективной переработкой высококипящих парафиновых углеводородов; при этом должен сохраняться баланс между р-циями гидрокрекинга и дегидроциклизации, что позволяет избежать побочных р-ций, приводящих к повышенному выходу кокса и газа. Приведена поглотительная способность селективного р-рителя для выделения высокооктанового продукта по углеводородам различного класса и разной т-ры кипения. Выход газа из сепаратора составляет 154—195 $м^3$ на 1000 $л$ сырья, газа после дебутанизации жидкого продукта 44—53 $м^3$ на 1000 $л$ сырья, дебутанизированного продукта 77—83 об.%, бензина после добавки бутанов до упругости паров 520 $мм$ рт. ст. 85—92%. Н. Кельцев

69708. Октановые числа канадских бензинов приближаются к уровню США. Нависон, Крейн (Canadian octanes approach United States levels. Nevison J. A., Crane H. R.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 68, 234—236, 238, 240 (англ.)

В 1955—1956 гг. октановые числа (ОЧ) первосортного бензина в Канаде были всего на 1—2 ед. ниже, чем в США. Для получения моторного бензина с ОЧ 100 предложено низкооктановые продукты каталитич. реформинга подвергать термич. реформингу или отделять низкооктановую часть реформата и пускать ее на рециркуляцию. Если отогнать 50% от реформата с ОЧ 83 (без ТЭС), то ОЧ оставшейся части повышается до 91 и даже до 100, если отогнать 80% и оставить только 20%. Легкая часть в первом случае имеет ОЧ 75. Смесь остатка реформата с крекинг-бензином и небольшим кол-вом бутана дает бензин с ОЧ 100,1 (с ТЭС). 40% *изо*-C_5H_{12}, 57% остатка реформата и 3% бутана дают смесь с ОЧ 101,6 (с ТЭС). Приведены графики и таблицы по качеству сырья и продуктов каталитич. реформинга для получения смесей с высокими ОЧ, а также составы этих смесей. Ю. Коган

69709. Переработка лигроина над катализатором платформинга. Влияние серы на срок службы катализатора. Мирботт, Черри, Лимбак, Арнолд (Naphtha processing over platforming catalyst. Meerbott William K., Cherry Alan H., Limbach John N., Jr, Arnold Burton W.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, 650—655 (англ.)

На лабор. установке исследовано изменение активности катализатора (К) в зависимости от содержания S в исходном сырье в процессе платформинга лигроинов. Опыты велись при 482—510°, давл. 28—46 $ат$, объемной скорости 3 об/об. час и молярном отношении H_2 к углеводородам 6,0—7,5. Падение активности К для сырья с содержанием S 0,01; 0,07 и 0,17 вес.%, выражается соответственно 0,95; 1,90 и 9,1 об.% дебутанизированного продукта при переработке 1 $т$ сырья с 1 $кг$ К. При переработке высокосернистого сырья резкое падение активности наступает после пропуска 3,1 $т$ лигроина с 1 $кг$ К; при этом в первый период работы К содержание S в сырье незначительно влияет на выход продукта. При деактивации К в процессе работы его дегидрогенизационная активность снижается и для получения продукта устойчивых качеств необходимо повышать т-ру реактора, в связи с чем усиливается гидрокрекинг, повышается выход газа со снижением выхода жидкого продукта. Установлено, что выход жидкого продукта из лигроина с содержанием S 0,01 вес.% на 1,5 об.% выше при 35—32 $ат$, чем при 45—42 $ат$, однако после переработки 6,7 $т$ сырья на 1 $кг$ К преимущество низкого давления в отношении выхода отпадает. Рекомендуется при промышленном осуществлении процесса реформинга для увеличения срока службы К очищать лигроин до содержания S $\leqslant$ 0,07 вес.%. Н. Кельцев

69710. Низкотемпературное выделение водорода из газов нефтепереработки. Палаццо, Шрайнер,

Скапердас (Low temperature recovery of hydrogen from refinery gases. Palazzo D. F., Schreiner W. C., Skaperdas G. T.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, 685—688 (англ.)

Описана технологич. схема з-да по очистке водорода, получаемого в процессе реформинга, от углеводородов, CO, CO_2, N_2 и S-соединений комбинированным методом охлаждения и абсорбции жидким пропаном при низких т-рах и давл. 22,4 *ата*. Сырой газ, содержащий 60—95% H_2, пропускается через Al_2O_3 — осушающую установку, где точка росы снижается до —73°; затем газ охлаждается последовательно в теплообменниках до —84, —107, —130 и —170°, с выделением после каждой ступени в сепараторах жидкой фазы, после чего освобождается от остатков углеводородов в абсорбционной колонне жидким пропаном. Насыщ. сорбент подвергается регенерации путем снижения давления до 1,5 *ат*, подогрева до —143° и отдувки примесей частью H_2 (10—17% от кол-ва очищ. H_2). Полученный газ, сконденсированные продукты и газ десорбции используются для последовательного охлаждения поступающего газа, а также сорбента. После очистки H_2 содержит < 0,05% CH_4. Установка производительностью 280 000 $м^3$ очищ. H_2 в сутки состоит из холодильного блока шириной 2,7 и длиной 4,5 *м*, включающего теплообменную и газоразделительную секции, причем первая имеет 3,3 *м* в длину и 4,5 *м* в высоту, а вторая — 1,2 *м* в длину и 8,1 *м* в высоту. Оборудование и аппаратура выполнены из алюминия и легированных сталей. Приводятся данные по капиталовложениям, эксплуатационным расходам и себестоимости водорода. Н. Кельцев

69711. Преимущества применения высокоглиноземистых катализаторов крекинга. Вундерлих, Причард, Айви (High-alumina catalyst gets high score in test. Wunderlich O. A., Prichard J. J., Ivey F. Emerson, Jr), Oil and Gas J., 1955, 54, № 24, 121—125 (англ.)

Описаны результаты испытания катализатора крекинга, содержащего 25% Al_2O_3, на промышленной установке в сравнении с данными для обычного катализатора, содержащего 13% Al_2O_3. Новый катализатор стабилен в работе, устойчив к отравлению металлами и дает примерно одинаковый с обычным катализатором выход продуктов при сниженных на 60% добавках его в реактор. В. Щекин

69712. Высокотемпературный пиролиз газообразных и жидких нефтепродуктов. Морина И. Н. В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 88—96

Исследован высокотемпературный пиролиз пропана, бутана, керосина и крекинг-остатков на этилен (I) и ацетилен (II). Показана технич. возможность интенсификации и упрощения схем пиролиза нефтепродуктов на I, а также возможность совместного получения I и II из углеводородных газов, при использовании труб из жаростойкого сплава № 2. Для пиролиза пропана с целью получения I т-ра процесса может быть повышена до 900°, вместо 760—780° в существующих печах пиролиза. Повышение т-ры, с одновременным снижением продолжительности контакта, дает увеличение степени превращения пропана за один проход практически до 100%, а также увеличение выхода I до 44—45% против 33%, при одновременном снижении выхода пропилена. Пиролиз пропана при 1100° дает одновременно до 50% I и II, с выходом I 28 вес.% и выходом II 22 вес.%. Процесс высокотемпературного пиролиза керосина проходит значительно интенсивнее, причем выход I увеличивается в 3 раза против получаемого при 650—700°. И. Р.

69713. Облагораживание сырья и остатков. Мак-Афи, Монтгомери, Саммерс, Херш, Хорн (Upgrading crudes and residues. McAfee Jerry, Montgomery C. W., Summers C. R., Jr, Hirsch J. H., Horne W. A.), Oil and Gas J., 1955, 54, № 2, 196—200, 202, 204 (англ.)

Процесс Gulf H. D. S. с целью конверсии тяжелых остаточных фракций в низкокипящие дистиллатные продукты при одновременном обессеривании всех фракций остаточного сырья идет под умеренным давлением. Катализатор механически прочный, сложный, металлич. на носителе. Первоначальная отработка процесса шла в лаборатории и на опытной установке в течение 5 лет. Приведена схема установки и ее описание, а также показатели качества сырья и полученных продуктов. Кол-во остатка, полученного из кувейтского сырья и кипящего > 354°, снижается с 49,4 об.% на сырье до 20,4 об.% на получаемые продукты. Повышается качество остатка и октановое число бензина. Обессеривание всех фракций проходит на 80—85%. Кол-во коксовых отложений в остатке снижается до 1%, что дает возможность использовать его на каталитич. крекинге. Расход H_2 35,6—89,0 $м^3/м^3$ сырья; для остаточного сырья 71,2—214 $м^3/м^3$; т-ра процесса 371—482°; для остаточного сырья 427°—454°. Давл. 35—70 *атм*; скорость 0,25—4,0 объемов сырья на 1 объем катализатора в 1 час. Для остаточного сырья 0,5—2,0 объема на 1 объем катализатора в 1 час. Оптимальная продолжительность процесса 4—24 часа. Кол-во рециркулирующего газа 446—1781 $м^3/м^3$ сырья. Ю. Коган

69714. Получение высокооктанового топлива из тяжелого сырья на двух заводах в Калифорнии. Дил (How Union gets top octanes from two California plants... from heavy crude base stock. Deal John M.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 46, 195, 197—198, 201—202, 205—206 (англ.)

Тяжелую калифорнийскую нефть (уд. вес 0,966, содержание S 5,3% вес.%) перерабатывают на двух установках (У) з-да в Санта Мария. Каждая У сочетает процессы прямой гонки и замедленного коксования. Камеры замедленного коксования (по две на каждую У) работают поочередно, циклами по 12 час. Производительность каждой У по сырью ~ 1700 $м^3$ в сутки. Получаемые продукты: смесь бензиновых дистиллатов прямой гонки и коксования 41 об.% от сырья (39—254°, уд. вес 0,786, содержание S 1,95 вес.%); смесь газойлевых дистиллатов прямой гонки и коксования 39 об.% от сырья (251—393°, уд. вес 0,916, содержание S 3,85 вес.%); кокс 14 вес.% от сырья (летучих 12%, S 5,3%). Газ коксования после очистки диэтаноламином используют как топливо. Из H_2S абсорбированного при очистке вырабатывают ~ 44 т в сутки серы. Бензиновые и газойлевые дистиллаты з-да Санта Мария передаются на з-д «Олеум». Газойлевые дистиллаты перерабатываются на У термич. крекинга. Смесь бензиновых дистиллатов прямой гонки, коксования и термокрекинга является сырьем У Юнифайнинг — Платформинг. В результате процессов каталитич. обессеривания и реформинга получают компонент высокооктанового топлива с октановым числом 97 (исслед. метод, с ТЭС). Приведены схемы установок. С. Розеноер

69715. Гидрокрекинг мазутов. Стевенсон, Хейнеманн (Residuum hydrocracking. Stevenson D. H., Heinemann Heinz), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, 664—667 (англ.)

Приведены результаты испытаний опытной установки гидрокрекинга для переработки 300—600 *л/сутки* нефтяных остатков с т. кип. > 540° в бензин и газойль в присутствии катализатора (К). Условия процесса: давл. 250 *ат*, т-ра 440°, объемная скорость 1,5 об/об. час, мол. отношение водород : сырье 12 : 1. Без разбавителя реактор через 20—30 час. работы закоксовывается, при

добавлении же легкого углеводорода (35% C_4H_{10}) после 300 час. работы падения активности К не замечено. Фракция полученного продукта с т. кип. > 210° характеризуется коксуемостью по Конрадсону при работе без К 11,8, с К без разбавителя 5,7, с К и разбавителем 3,8—4,2%. Природа разбавителя (изобутан, декалин, лигроин с т. кип. 205—260°) не оказывает заметного влияния на процесс. Выход бензина с октановым числом (ОЧ) 60—70 составляет до 30 об.%, газойля с концом кипения < 540°—65—70 об.%, газа — до 4 вес.%. Расход водорода 1,8 *м³/л* сырья. Качество полученного бензина мало зависит от глубины процесса, а также от присутствия разбавителя. Рекомендуется три типа К: 2% NiO на алюмосиликагеле, в процессе гидрокрекинга превращающегося в NiS, 10% NiS на алюмосиликагеле и промышленный кобальт-алюмо-молибденовый К; последний обладает наибольшей гидрогенизационной и обессеривающей активностью. Включение в схему каталитич. реформинга позволяет переработать низкооктановый бензин с выходом 85 об.% в бензин с ОЧ 86, с добавкой ТЭС 0,8 *см³/л* — 95. Газойль, имеющий насыщ. характер, идет на каталитич. крекинг или из него отгоняются дизельные и другие фракции. Н. Кельцев

69716. **Гидрогенизация битума для получения жидких топлив. Гуин, Хейнрик, Гофман, Манн, Мейер, Миллер, Торп** (Hydrogenation of asphalt for fuel products. **Gwin G. T., Heinrich** R. L., Hoffmann E. J., Manne R. S., Meyer H. W. H., Miller J. R., Thorpe C. L.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, 668—672 (англ.)

Рассматривается процесс гидрогенизации нефтяного битума с целью обессеривания и получения сырья для каталитич. крекинга. Работа ведется при 380—440°, давл. 27—55 *атм*, объемной скорости по жидкому сырью 0,5—2 час$^{-1}$, скорости подачи H_2 260—800 *м³* на 1 *м³* жидкого сырья, с катализатором — Co-молибдат на Al_2O_3. Расход H_2 60—180 *м³* на 1 *м³* сырья. Катализатор может работать 500 час. без регенерации, срок службы его ≥ 6 месяцев (4000 час., в течение которых проводилось 25 регенераций воздухом, разбавленным N_2 до конц-ии O_2 1%). При гидрогенизации Зап.-Техасских битумов получены выходы в вес.% от исходного сырья: сухого газа (до C_3 включительно) 2,3; бензина (от C_4 до кипящих при 220°) 9—12,1; керосина (220—340°) 13,7—16,4; газойля (340—540°) 31,2—42,9; остатка (>540°) 38,5—45,2. Степень обессеривания продукта составляет ~ 80%. Фракции содержат (в вес.%): бензиновая (C_5 — 220°) S 0,03—0,2, ароматики 20—40, олефинов 2—34; керосиновая (220—340°) S 0,02—0,9, ароматики 25—64; газойль (340—540°) S 0,3—1,7, кокса по Конрадсону 0,4—3,1. Газойль вполне пригоден для каталитич. крекинга. Остаток (выше 540°) в смеси с 37,8 об.% керосиновой фракции каталитич. крекинга дает стандартное котельное топливо марки «Бункер С». Приводится краткое описание опытных установок, на которых проведены эксперим. работы. В. Кельцев

69717. **Получение синтез-газа неполным окислением. Истман** (Synthesis gas by partial oxidation. Eastman DuBois), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 7, 1118—1122 (англ.)

Кратко изложены теоретич. представления о процессе получения синтез-газа неполным окислением углеводородов кислородом без катализаторов, под давлением. Приведены данные работы опытных и эксперим. установок по получению синтез-газа из природного газа, мазута и каменноугольной смолы, включая материальные и тепловые балансы. При переработке природного газа на установке производительностью 900 *м³* в 1 час (работающей при условиях: расход O_2 750 *м³* в 1 час, т-ра подогрева O_2 100° и газа 440°, давл. 15,3 *ати*) получалось 2830 *м³* в 1 час синтез-газа, состава (в об.%): CO 38,02; CO_2 2,19; H_2 59,54; N_2 0,15; CH_4 0,10, с тепловым к. п. д. (отношение теплотворностей полученных (CO + H_2) и исходных углеводородов) 81,86%. При переработке мазута на установке производительностью 194 *кг* в 1 час; при режиме: расход O_2 147 *м³* в 1 час и пара 74 *кг* в 1 час, подогрев мазута 380°, давление в реакторе 23 *ати*, получалось 610 *м³* в 1 час синтез-газа состава (в об.%): CO 47,97; CO_2 3,65; H_2 47,45; N_2 0,22; CH_4 0,26; H_2S 0,44; COS 0,02. При переработке на той же установке 188 *кг* в 1 час тяжелой каменноугольной смолы при давл. 24 *ати*, расходе O_2 129 *м³* в 1 час и пара 99 *кг* в 1 час, подогреве смолы 400°, получалось 530 *м³* в 1 час синтез-газа состава (в об.%): CO 54,36; CO_2 5,69; H_2 38,87; N_2 0,82; CH_4 0,07; H_2S 0,18; COS 0,01. Тепловой к. п. д. при переработке мазута 83,89 и смолы 86,41%. В. К.

69718. **Случай загрязнения установки для подготовки сырья. Бил, Маддок** (The case of the fouled feed preparation unit. Biehl James A., Maddock William T.), Petrol. Process., 1956, 11, № 11, 98—101 (англ.)

На установке каталитич. гидроочистки тяжелого лигроина (ТЛ), фракция 116—204°, уже через несколько дней работы резко ухудшилась теплопередача и возросли потери напора в теплообменниках. Через 4 недели в связи со значительным уменьшением производительности установка была остановлена для чистки теплообменников, трубчатой печи и реактора, работавших при 121—371° и 30 *ати*. Причиной их загрязнения явилось окисление соединений S, содержащихся в сырье, что подтверждается анализом осадка, отложившегося в теплообменниках и реакторе (%): общая S 14,7; свободная S 2,23; соединения, растворимые в хлороформе 26,26; связанный C 17,92; N_2 0,24; остаток после прокаливания 19,81; Fe 7,57. Окисление происходит при хранении ТЛ в резервуарах с конич. крышей при содержании O_2 в парах над уровнем ТЛ 18,5%. Подкачкой в резервуары газа, не содержащего O_2 и H_2S, достигнуто снижение содержания O_2 в паровом пространстве до 0,5—1,0%. Подача газа регулируется сверхчувствительным регулятором, установленным на давл. 22 *мм* вод. ст. При этом способе хранения ТЛ установка проработала непрерывно 7 месяцев и была остановлена для ремонта и осмотра. Во время этого пробега содержание O_2 составляло (%): в лигроине 0,2—0,6, в газовой фазе 0,5—1,0. С. Розеноер

69719. **Повышение эффективности технологического оборудования. Рисен** (Getting more out of processing equipment. Resen F. Lawrence), Oil and Gas J., 1955, 54, № 4, 99, 101, 103 (англ.)

Описаны усовершенствования на з-де Magnolia Petroleum Co. (Texas): регулирование работы компрессора холодильной установки, уменьшение расхода электроэнергии, автоматич. отключение паровой линии, уменьшение потерь активированного угля.

С. Розеноер

69720. **Испытание пригодности очищенных масел для приготовления бурильной жидкости. Хендриксон, Фостер, Розен** (Investigation of various refined oils for formation fracturing. Hendrickson A. R., Foster G. L., Rosene R. B.), J. Petrol. Technol., 1955, 7, № 12, 39—42 (англ.)

К газовому парафино-нафтеновому маслу добавляли различные кол-ва асфальта (остаток от перегонки с т. кип. > 360°/10 *мм*), парафина (осажден ацетоном) и асфальтенов (выделены пентаном). Путем определения вязкости, потери текучести и скорости оседания песка выясняли пригодность полученных композиций в качестве масел для бурения нефтескважин. Авторы пришли к выводу о нецелесообразности внесения указанных добавок. З. Векслер

69721. Гидроочистка сырья для крекинга. Эберлайн, Вильсон, Ларсон (Hydrotreating cracking stocks. Eberline C. R., Wilson R. T., Larson L. G.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, 661—663 (англ.)

Рассмотрен процесс легкого гидрирования сернистых газойлей с целью улучшения сырья для каталитич. крекинга. Приведена схема опытной установки и результаты гидроочистки газойлей с содержанием S 2,66, 0,72 и 0,51 вес.%. Условия работы: давл. 34 *атм*, т-ра 400°, объемная скорость по жидкому продукту 1 час$^{-1}$, скорость подачи H_2 850—350 *м*^{3} на 1 *м*^{3} сырья (повышенные скорости H_2 применялись при более высоком содержании S); катализатор Co-молибдат на Al_2O_3 или боксите работал без регенерации 100—250 час. Расход H_2 составляет 20—50 *м*^{3} на 1 *м*^{3} обрабатываемого сырья, повышаясь с повышением содержания S в исходном продукте. В результате удаляется 78—92% S и 50—55% N; коксовое число продукта снижается на 26—30%, понижается содержание тяжелых металлов (V, Ni). В. Кельцев

69722. Обессеривание в процессе гидроочистки. Сатерленд, Уитли (Desulfurizing by hydrofining «Down under». Sutherland D. A., Wheatley F. W.), Petrol. Engr., 1956, 28, № 3, C37—C40, C42, C44 (англ.)

Описана новая установка на з-де в Квинане (Австралия) по обессериванию газойля (Г), производительностью 700 *т* Г в сутки. Смесь Г и H_2 (720 *нм*^{3} H_2 на 1 *м*^{3} Г) при 405—420° и давл. 35—70 *кГ/см*^{2} проходит сверху вниз вертикальный реактор, содержащий неподвижный слой катализатора (Co-Mo на Al_2O_3), таблетированного в виде шариков диам. 12,7 или 25,4 *мм* при скорости 6—8 объемов Г на 1 объем катализатора в час. Г с 1—1,2% S дает продукт с 0,05—0,1% S, применяемый как дизельное топливо, выход 98%. На обессеривание 1 *м*^{3} прямогонного Г расходуется ~27 *нм*^{3} H_2. Катализатор легко регенерируется отжигом в токе воздуха. Реактор и все оборудование, работающее при т-рах > 260° и в контакте с H_2S, выполнено из нержавеющей стали. А. Равикович

69723. Применение комплексов мочевины в переработке нефти. Боранич (Primjena ureaadukata u preradi nafte. Boranić Vilim), Nafta (Jugosl.), 1956, 7, № 7, 216—218 (сербо-хорв.)

Популярная статья. Библ. 5 назв. И. Р.

69724. Взрывная конверсия метана. Сообщение 1. Кобозев Н. И., Казарновский Я. С., Менделевич И. И. Сообщение 2. Казарновский Я. С., Деревянко И. Г., Стежинский А. И., Кобозев Н. И. Сообщение 3. Казарновский Я. С., Кобозев Н. И., Стежинский А. И., Торбан Б. С., Деревянко И. Г. В сб. Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 133—141; 142—152, 153—166

При изучении взрывной конверсии CH_4 в CO и H_2 в двигателе внутреннего сгорания мощностью 7 *л. с.* конверсии подвергались метановая фракция («богатый газ» коксовых кабин аммиачного цеха) и коксовый газ в смеси с обогащенным кислородом воздухом с 56—92%-ным содержанием O_2. В полученном конвертированном газе остаточные конц-ии $CH_4C_2H_4$ и O_2 составляли (в об. %) CH_4 0,7; C_2H_4 0,2; O_2 0,3. В испытанном интервале конц-ий O_2 работа двигателя не сопровождалась возникновением детонации и выделением сажи. Указывается на перспективность метода взрывной конверсии с целью получения синтез-газа для синтезов моторного топлива, аммиака и спиртов, с одновременным получением механич. работы. В опытах по взрывной конверсии CH_4 и O_2 в CO и H_2 в двигателе внутреннего сгорания мощностью 300 *л. с.*, проводимых в тех же условиях, что и в двигателе мощностью 7 *л. с.*, производительность двигателя по конвертированному газу составляла 830 *м*^{3}*/час*, конц-ия остаточного CH_4 в газе 0,5—0,7 об.%. Конц-ия O_2 в исходной газовой смеси изменялась в пределах 20,8—72 об.%, при этом возникновение детонации и образование углерода не наблюдалось, эффективный к. п. д. установки составил 0,19. На 1 *м*^{3} получаемой смеси CO + H_2 при выработке газа, пригодного для синтеза NH_3, расходовалось (в *м*^{3}): CH_4 0,41, воздуха 0,38, O_2 0,26; выработка энергии составляла 0,2 *квч*. На основании результатов проведенных опытов по взрывной конверсии CH_4 в двигателе внутреннего сгорания сделаны термодинамич. расчеты процесса, показавшие, что конечное состояние системы представляет равновесие р-ции водяного газа при т-ре 1400°. Существенной характеристикой процесса является коэф. «α», пропорциональный отношению O_2 к углеводородам в исходной газовой смеси. На основании термодинамич. расчетов выведены ур-ния для вычисления по коэф. α выхода CO и H_2, теплового эффекта р-ции и кол-ва энергии, вырабатываемой двигателем. Обработка индикаторных диаграмм двигателя показала, что в условиях испытаний средняя скорость распространения пламени в цилиндрах двигателя не зависит от величины α и составляет ~ 13 *м/сек*. В. Кельцев

69725. Растворимость и теплота растворения метана в углеводородных маслах. Миягава, Онда, Сада, Сибата (メタンの炭化水素油中への溶解度および溶解熱について. 宮川一郎恩田格三郎, 佐田榮三, 柴田只男), 化學工學 Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 12, 671—677 (японск.; рез. англ.)

Для расчета абсорберов экспериментально найдены зависимости между летучестью р-ра CH_4 и кол-вом CH_4, растворенным в керосинах при давл. 1—50 *ат* и т-рах 0—30°. Показано, что в этом интервале давлений сохраняется закон Генри: мол. доля растворенного CH_4 пропорциональна его летучести; с изменением т-ры логарифм константы Генри ($\ln h$) обратно пропорционален т-ре ($1/T$); исходя из этих зависимостей получены ур-ния для CH_4, растворенного в любом абсорбенте. По углу наклона прямой ($\ln h - 1/T$) определены теплоты растворения CH_4 в любом р-рителе; по эксперим. данным Даниэля по растворимости CH_4 в *н*-гексане и *н*-гептане построены аналогичные прямые, позволившие рассчитать теплоты растворения CH_4 в этих углеводородах; установлено, что с увеличением числа атомов углерода в углеводороде теплота растворения CH_4 в нем уменьшается. Н. Кельцев

69726. О разделении углеводородных газов конденсационно-ректификационным способом при низком давлении. Гольдберг Н. А. В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 211—217

Изложены теоретич. основы и произведен тепловой расчет процесса разделения углеводородных газов конденсационно-ректификационным методом с целью показа возможности осуществления процесса в установках, работающих при низком давлении. Для получения холода предлагается применить следующий холодильный цикл рабочего в-ва (N_2): сжатие до 6 *ата*, охлаждение сжатого газа в водяном холодильнике и в насадочном регенераторе холода; расширение охлажд. газа в турбодетандере до 1,3 *ата*; отдача холода разделяемому газу и охлаждение насадки регенератора. Расчетами показано, что усовершенствованием холодильного цикла низкого давления можно достигнуть энергетич. равноценности установок высокого и низкого давления. В. Кельцев

69727. Состояние и задачи научных исследований в области разделения углеводородных газов. Соколов В. А., Фастовский В. Г. В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 179—189

Обзор современных физ. методов разделения газовых смесей применительно к углеводородным газам. Рассмотрены методы: абсорбционный, фракционирование при низких т-рах, экстрактивная дистилляция, адсорбционный и диффузионный. Изложены основные задачи научных исследований в этих областях.
В. Кельцев

69728. **Холодильная экстракционная установка в США.**— (Record throughput for TGT's refrigerated extraction plant.—), Flow Line, 1956, **15**, № 2, 2—10 (англ.)

Описание завода по выделению этана и более высокомолекулярных углеводородов из природного газа в шт. Кентукки, США, методом глубокого охлаждения газа; пропускная способность з-да 26 млн. $м^3$ газа в сутки, холодопроизводительность эквивалентна произ-ву 12 000 *т* льда в сутки. Из конденсата (1 450 000 *л*/сутки) выделяют сжиженный газ, газолин и этан. Поступающий газ осушается в 10 периодически работающих адсорбционных колоннах высотой 6 *м*, заполненных Al_2O_3; затем газ охлаждается до —75° при 37,6 *ат* с выделением 5,5 мол. % конденсата, после чего сухой газ дожимается до 41,5 *ат* и возвращается в газовую магистраль. Охлаждение газа производится последовательно отходящим газом, ожиженным этаном и легкими углеводородами (в основном метаном), конденсирующимися в сепараторе высокого давления, по обычной этанопропановой схеме каскадного типа: циркулирующий в замкнутой системе этан конденсируется, охлаждаясь пропаном, а конденсация пропана, также циркулирующего в самостоятельной замкнутой системе, достигается охлаждением водой. Выделенный из газа конденсат подвергается двуступенчатой деметанизации.
Н. Кельцев

69729. **Состав отложений в газопроводе Мост — Кладно — Прага. Ридль, Холинский, Фоусек** (Složení usazenin v plynovém potrubí Most — Kladno— Praha. Riedl R., Cholinský F., Fousek V.), Paliva, 1957, **37**, № 2, 58—60 (чешск.)

При эксплуатации газопровода в 1956 г. возникли осложнения, вызванные образованием вязких отложений, забивавших редукционные клапаны и задвижки. Отбор проб конденсата и их анализ показали, что эти отложения явились результатом растворения битумной изоляции внутренней поверхности труб газопровода бензольными углеводородами, которые вводили в магистраль с газом из коксохим. з-да в промежуточном пункте газопровода; этот газ не был достаточно очищен от бензола и H_2S.
К. З.

69730. **Производство синтетических жидких топлив. Басак, Нийоги** (Production of synthetic liquid fuels. Basak G. C., Niyogi Shri N. G.), Indian Constr. News, 1956, **5**, № 12, 51—52 (англ.)

Кратко описаны основы процесса Фишера — Тропша и рассмотрены перспективы его развития в Индии.
В. Щекин

69731. **Влияние химического состава нефтяных масел на их эксплуатационные свойства. Крейн С. Э.** В сб.: Хим. состав и эксплуатац. свойства смазочн. масел. М., Гостоптехиздат, 1957, 79—99

Методом абсорбционного анализа выделены и изучены отдельные группы углеводородов и их производных, входящих в состав масел (в основном дизельных масел) и определяющих их свойства. Установлена связь между хим. составом масел и их эксплуатационными свойствами (ЭС). Основные компоненты масел — нафтенопарафиновые и малоциклич. ароматич. углеводороды — в чистом виде не обеспечивают необходимых ЭС (моющих, антикоррозийных, антиокислительных и т. д.) и нуждаются в стабилизаторах. Полициклич. ароматич. углеводороды и некоторые смолистые в-ва выполняют роль естественных стабилизаторов масла и улучшают его ЭС. Так добавлением к нафтено-парафиновым фракциям ароматич. углеводородов в нужном соотношении можно получить масла с более высокими ЭС, чем масла МК-22 и МС-20, при этом нафтено-парафиновые фракции могут служить (при соответствующей вязкости) ценной основой для произ-ва высококачественных масел. Оптимальное содержание полициклич. ароматич. углеводородов в дизельных маслах 10—15%, смол ⩾ 2—3%.
А. Нагаткина

69732. **Смазочные масла для подшипников скольжения. Фейгхофен** (Schmieröle für Gleitlagerungen. Feighofen H.), Maschinenmarkt, 1957, **63**, № 1—2, 20—23 (нем.)

Смазочными материалами автор считает только минер. масла и консистентные смазки, а твердые материалы, напр. графит и MoS_2, не удовлетворяющие законам, лежавшим в основе гидродинамич. теории трения,— в-вами, уменьшающими шероховатость металлич. поверхностей за счет большого сродства с ними. Предложена простая ф-ла, позволяющая при известных объеме и числе оборотов подшипника определить предельно-допускаемую нагрузку при различной динамич. вязкости масла. В целях упрощения выбора масла для эксплуатации приведены вязкостно-температурные кривые ряда масел шести фирм для средне- и высоконагруженных подшипников.
Э. Левина

69733. **Синтез смазочных масел. Цой Сам Ер** (윤활유의 합성 최상렬), Кваха к-ка кисуль, 1955, № 2, 44—53 (кор.)

Обзор основных видов синтетич. смазочных масел. Подробно указаны методы получения синтетич. смазочных масел из полимеров углеводородов, галоидоуглеводородов, сложных эфиров, полиалкиленоксидов.
Дё

69734. **Огнестойкие жидкости для гидравлических систем. Эмерсон** (Fire-resistant hydraulic fluids can save $ 1 million/year. Emerson Charles), Amer. Machinist, 1956, **100**, № 28, 82—86 (англ.)

Нефтепродукты в гидравлич. системах часто необходимо заменять огнестойкими жидкостями. Таковыми могут служить так называемые «неводн. жидкости» (НЖ): эфиры фосфорной к-ты, хлорированные углеводороды и т. п., жидкости на водн. основе (ВЖ), приготовленные из воды, гликоля или полигликоля, загустителя и антикоррозионной и противоизносной присадок, а также эмульсии нефтепродуктов (ЭН) типа вода в масле или масло в воде. НЖ обладают наивысшей т-рой самовоспламенения, хорошей смазывающей способностью, стабильны в системе, хорошо работают под давлением до 350 *ат*, но дороги, разрушают обычные уплотнительные материалы, растворяют масла и краски. Их использование требует бо́льшей герметичности системы, более частой фильтрации и применения спец. уплотнителей. ВЖ дешевы, обладают высоким индексом вязкости, применимы в системах, работающих под давл. 35—175 *ат*, но при т-ре ⩽ 65% разрушают красочные покрытия и дают несколько повышенный износ. ЭН работают при т-ре ⩽ 65° в системах с нежестким режимом, обладают хорошими смазочными свойствами.
Э. Левина

69735. **О количественном определении содержания твердых парафинов в нефтях. Гуцалюк В. Г., Казакова Н. Д., Рафиков С. Р.**, Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1956, вып. 10, 91—95

Проведена работа, позволяющая сравнить результаты, полученные различными методами, и выяснить факторы (т-ра, кол. р-рителя), влияющие на точность определения парафина (П) в нефти. Показано, что обычно применяемые методы (с деструкцией, Гольдберг — Абезгауза и др.) дают заниженные результаты, что вызвано крекингом части П или неполным его

осаждением. Предложена модифицированная методика, дающая результаты, близкие к действительному содержанию П, и заключающаяся в предварительном освобождении нефти от смол при помощи силикагеля и последующим осаждением П смесью бензола и дихлорэтана, соответственно 2 : 14 и 1 : 14 на 1 *г* нефти. Колич. определение П при помощи смеси бензол-дихлорэтана (2 : 14 : 1 и 1 : 14 : 1) и бензол-ацетона (10 : 5 : 1) дает близкие результаты. А. Нагаткина

69736. **Метод оценки химической стабильности этилированных авиационных бензинов. Рожков И. В., Шимонаев Г. С., Корнилова Е. Н., Потехин Б. А.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 1, 59—66

Для оценки хим. стабильности этилированных авиабензинов предложен спец. показатель, период стабильности (ПС) и разработан метод его определения. Метод отличается от применяемых для аналогичных целей в США и Англии тем, что определение проводится при атмосферном (начальном) давлении и в качестве окисляющего агента применяется атмосферный воздух. Прибор для определения ПС представляет собой воздушный термостат. Окисление бензина проводится в стеклянных герметически закрывающихся колбах (с внутренним объемом 140 *мл* ± 5%). Метод определения ПС авиабензинов заключается в следующем: в каждые две стеклянные колбы при т-ре 18 ± 2° наливают по 25 *мл* испытуемого бензина, герметически закрывают колбы и вставляют в термостат. Прибор включают в электросеть, через 10—15 мин. в нем достигается рабочая т-ра (100 и 110°). Этот момент фиксируют как начало испарения. Затем через каждые 30 мин. визуально проверяют прозрачность бензина в колбах, не вынимая из термостата. Помутнение бензина фиксируют как конец определения для данной колбы. Расхождение между параллельными определениями не превышает 1—2 час. Метод позволяет правильно предвидеть поведение этилированных авиабензинов в условиях реального хранения. А. Н.

69737. **Количественное определение полиизобутилена в загущенных маслах. Щеголев Н. В., Семенидо Е. Г.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 3, 62—64

Полиизобутилен высаживался из бензольных р-ров масел 95—96%-ным этиловым спиртом при весовом соотношении масло : р-ритель : осадитель = 1 : 5 : 5 с последующим переосаждением при соотношении 1 : 10 : 10. Спиртобензол отделялся при 140° и 2—3 *мм* рт. ст. до получения постоянного веса. При анализе отработанных масел их предварительно очищали энергичным перемешиванием 2 часа с 5 вес. % отбеливающей земли при 120—130° и последующей 2-кратной фильтрацией через бумажный фильтр. Точность определения в свежих маслах, не содержащих многофункциональных присадок, ±1,5%, в маслах же с такими присадками — 2%. Э. Левина

69738 К. **Стандартные методы испытаний нефти и нефтепродуктов (исключая моторные методы оценки топлив). Изд. 16-е** (Standard methods for testing petroleum and its products (excluding engine test methods for rating fuels). 16th ed. London, Inst. Petrol., 1957, XXIII, 772 pp., ill., 40 sh.) (англ.)

69739 П. **Способ разрушения нефтяных эмульсий. Де-Гроте, Шэнь Гуан-дин** (Process for breaking petroleum emulsions. De Groote Melvin, Kwan-Ting Shen) [Petrolite Corp.]. Пат. США 2723241, 8.11.55

Разрушение нефтяных эмульсий типа «вода в масле» производят при помощи деэмульгатора (ДЭ), в состав которого входят синтетич. гидрофильные продукты, получаемые при р-ции между мономерным, не смолистым N-содержащим соединением (АС), с ≥1 активным атомом H (напр., этиламин, диизопропиламин, триэтилентетрамин, анилин, N-метиланилин, фурфуриламин, бензиламин, бензолсульфамид, дибутилмочевина, 2-аминопиридин, диэтаноламин, триэтаноламин, *n*-аминофенол, или продуктом р-ции 1 моля триэтаноламина и 3—36 молей окиси пропилена) и фенольными полиэпоксидными соединениями (ЭС), не содержащими других реакционноспособных групп кроме эпокси- и оксигрупп. ЭС являются мономерами или низкомолекулярными полимерами не выше тетрамеров, в молекулу которых входят фенольные ядра, соединенные по два непосредственно или через углеводородный двухвалентный радикал (остаток кетона или альдегида), образующийся после удаления атома кислорода, а также $—SO_2—$, $—H_2C—CH_2—$, $—C(=O)—$, $—S—$, $—CH_2—S—CH_2—$, $—S—S—$. Фенолы, входящие в ЭС, имеют состав $HOC_6H_3(R')(R'')(R''')$, где R′, R″, R‴ — H или углеводородный радикал с числом атомов C≤18. В частности, ЭС имеет ф-лу

$$\underbrace{OCH_2—CHCH_2}[OR_1(R)_n R_1OCH_2CH(OH)CH_2]_{n'}OR_1(R)_n R_1OCH_2\underbrace{CH—CH_2O},$$

где R—двухвалентный соединительный радикал, R_1O—остаток фенола после удаления H из OH и H из ядра, n = 0 или 1, n' — от 0 до 3. АС и ЭС должны представлять собой растворимую в р-рителях жидкость или низкоплавкое твердое тело и не затвердевать при нагревании. ДЭ должен быть способен к р-циям оксиалкилирования или ацилирования. Р-цию между АС и ЭС проводят при т-ре ниже т-р разложения реагирующих в-в и продукта р-ции. Соотношение между АС и ЭС может быть взято таким, чтобы приходилось ≥1 активного H в АС на одну 1,2 эпоксигруппу в ЭС или 2 моля АС на 1 моль ЭС. А. Равикович

69740 П. **Регулирование давления ретроградной конденсации. Тракт** (Adjusting the retrograde condensation pressure of hydrocarbon compositions. Tracht Joseph H.), [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2720265, 11.10.55

Предложен метод повышения выходов жидких углеводородов из газоконденсатной скважины, заключающийся в направлении из продуктивной скважины потоков, содержащих H_2S, в зону редуцированного давления, которое ниже давления ретроградной конденсации, для извлечения сжиженных углеводородов; газовый поток из этой зоны поступает затем в зону очистки для удаления кислых компонентов, включая H_2S; часть очищ. от кислых компонентов газового потока компримируется и к нему добавляется такое кол-во H_2S, выделенного при очистке, чтобы обеспечить более высокую конц-ию H_2S в компримированном газе, чем в потоке из скважины; эта часть компримированного газа с H_2S закачивается снова в пласт. Н. Богаевский

69741 П. **Выделение нефти из нефтеносных песков и ее крекинг. Хензель** (Separating and cracking of oil from oil-bearing sands. Haensel Vladimir) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2733193, 31.01.56

Для одновременного извлечения углеводородов из измельченных частиц нефтеносного песка (ЧП) и каталитич. крекинга их ЧП вместе с поднимающимся потоком углеводородных паров (УП) (образование их описано ниже) и с нагретыми частицами предварительно тонкоизмельченного легкого катализатора вводят в нижнюю часть зоны перегонки и крекинга. Частицы катализатора имеют меньшие плотность и размеры, чем ЧП. Поток паров и измельченные частицы

проходят через эту зону снизу вверх, при этом происходит контактирование в условиях псевдоожиженного слоя (ПС) между этими частицами и УП и крекинг паров. Образующиеся в результате контактирования УП выводят из верхней части зоны крекинга. Твердые частицы (катализатор и отработанный ЧП) выводят из ПС, и они проходят под действием силы тяжести через зону отпаривания, находящуюся ниже зоны перегонки и крекинга. В зоне отпаривания эти частицы в условиях противотока контактируют с нагретым инертным отпаривающим агентом. Частицы катализатора и ЧП после отпарки поступают непрерывным потоком под действием силы тяжести в среднюю часть зоны регенерации и разделения (РР). В нижнюю часть этой зоны вводят газ, содержащий свободный O_2, в таком кол-ве и при такой скорости, чтобы поддерживалось псевдоожиженное состояние отпаренных частиц и одновременно происходило выгорание по крайней мере большей части углеродистых в-в с частиц катализатора и ЧП. Одновременно происходит разделение частиц катализатора и ЧП. Легкие частицы тонкоизмельченного катализатора поддерживаются главным образом в верхнем слое над ПС более тяжелых ЧП. Образующиеся дымовые газы выводят из верхней части зоны РР. Поток, состоящий главным образом из частиц песка, выводят из нижней части ПС частиц, поддерживаемого в зоне регенерации. Нагретый поток, состоящий главным образом из частиц катализатора, непрерывно выводят из верхней части ПС частиц, поддерживаемого в зоне РР. Этот поток смешивается с потоком УП, содержащим по крайней мере часть потока УП, образовавшихся в результате крекинга и выходящих из верхней части, находящейся наверху зоны перегонки и крекинга. Одновременно происходит смешение УП и частиц регенерированного катализатора с измельченными ЧП. Смесь, образующую поднимающийся поток, вводят в нижнюю часть зоны перегонки и крекинга, как описано выше. К потоку катализатора и УП можно прибавлять часть потока ЧП, выводимого из нижней части слоя из зоны РР. При этом в зону перегонки и крекинга поступает добавочное кол-во нагретых частиц. В эту же зону непрерывно прибавляют частицы свежего тонкоизмельченного катализатора, чтобы поддержать в ней желаемое соотношение катализатора и ЧП при подходящих условиях крекинга. М. Павловский

69742 П. Метод регулирования реакций в горячих реакционных газовых смесях. Эванс, Форд, Мур, Гротенхёйс (Method for controlling reactions in hot gaseous reaction mixtures. Evans Edgar Charles, Ford Hugh, Moore Nolan Peter William, Grootenhuis Peter) [National Research Development Corp.]. Пат. США 2727932, 20.12.55

Патентуется процесс пиролиза насыщ. углеводородов в ненасыщ. углеводороды при непрерывной подаче газообразной загрузки, содержащей насыщ. углеводород и молекулярный O_2, в камеру сгорания газовой турбины внутреннего сгорания. Кол-во O_2 достаточно, чтобы произошло сгорание только части углеводорода. При этом т-ра смеси повышается до такого уровня, чтобы началась конверсия остальной части углеводорода в газообразные ненасыщ. углеводороды. Усовершенствование заключается в том, что газообразную реакционную смесь (образовавшуюся в результате частичного сгорания и конверсии) немедленно подвергают адиабатич. расширению в ступени расширения указанной турбины внутреннего сгорания, что вызывает быстрое охлаждение, предупреждающее дальнейшую нежелательную конверсию образовавшихся газообразных ненасыщ. углеводородов. М. Павловский

69743 П. Способ превращения насыщенных и циклических углеводородов в высокомолекулярные парафиновые и парафиноподобные углеводороды или их производные, содержащие кислород. Кёльбель, Аккерман (Verfahren zur Umwandlung von gesättigten Ketten- und Ringkohlenwasserstoffen in höhermoleculare paraffin- bis wachsartige Kohlenwasserstoffe oder deren Sauerstoffverbindungen. Kölbel Herbert, Ackermann Paul) [Rheinpreußen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 914374, 1.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 32, 7548 (нем.)]

Насыщенные и циклич. углеводороды нагревают в присутствии щел. катализатора (К) при 150—300° и давл. 20 *ати* вместе с газами, содержащими CO и H_2. К представляют собой элементы VIII группы периодической системы. Содержание металла в К, в пересчете на окисел, составляет 1—10%. Р-цию лучше проводить в жидкой фазе. Целесообразно непрерывно или периодически разделять продукт р-ции на твердую (кипящую при 450°, при 5 *мм* рт. ст. > 310°) и жидкую части и последнюю возвращать в процесс. Н. Щеголев

69744 П. Метод и аппаратура для контактирования паров с псевдоожиженными твердыми катализаторами. Ребейн (Un método y aparato para poner en contacto un flúido gaseoso con sólidos fluidificados. Rehbein Charles A.) [N. V. Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Мексик. пат. 55010, 3.01.55

См. РЖХим, 1955, 53153.

69745 П. Гидроформинг в псевдоожиженном слое. Горновский, Рич (Fluid hydroforming. Gornowsky Edward J., Rich Wilson C. Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2725341, 29.11.55

Процесс гидроформинга (ГФ) лигроинов проводят в системе, состоящей из зоны р-ции и зоны регенерации катализатора (К), который находится в этих зонах в виде плотного псевдоожиженного слоя и представляет собой окись металла VI группы, отложенную на Al_2O_3. Лигроин в зоне р-ции перерабатывается в присутствии К и добавочного H_2 при т-ре и давлении ГФ. К регенерируют обработкой O_2-содержащим газом, в результате чего выделяется тепло. В зоне регенерации поддерживается т-ра 590—635°. Усовершенствование заключается в переносе тепла из зоны регенерации в зону ГФ смешением пылевидных зерен (ПЗ) с К, подвергающемся регенерации. В результате этого ПЗ получают часть тепла. ПЗ изготовляют из меди, железа, нержавеющей стали, монель-металла, муллита, Al_2O_3 или TiO_2. Смесь ПЗ и регенерированного К выводят из зоны регенерации и направляют в отдельную нагревательную зону. К, находящийся в реакторе, удаляют из зоны ГФ и смешивают в нагревательной зоне с регенерированным К и ПЗ. В результате этого К, выведенный из зоны ГФ, получает тепло без контакта с газами регенерации, содержащими O_2. Нагретый К отделяют от ПЗ и возвращают в зону ГФ, а ПЗ возвращают в зону регенерации. Размер частиц катализатора 40—150 μ, размер ПЗ 400—600 μ. На 1 вес. ч. К, поступающего из реактора в отдельную нагревательную зону, приходится 1—3 вес. ч. ПЗ и 1—6 вес. ч. регенерированного К. М. Павловский

69746 П. Гидроформинг. Хеммингер (Hydroforming. Hemminger Charles E.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2737473, 6.03.56

При непрерывном многоступенчатом процессе гидроформинга лигроина (Л) (смеси прямогонного и крекинг лигроина) в каждой ступени (С) проводят процесс в слое псевдоожиженного катализатора (К), представляющего собой: металл Pt-группы, нанесенный на активный Al_2O_3, содержащий галоидное соединение. На 1-ую С подаются одновременно подогретый Л и H_2-содержащий газ в кол-ве < 890 *нм*³ H_2 на 1 *м*³ Л. Во всех С давл. 7—28 *кг/см*², т-ры относительно низкие, напр., в 1-й С ~455°, во 2-й С ~ 480—510°. К после

работы в зоне р-ции 1-й С в течение 0,25—1 часа поступает в зону регенерации, расположенную под слоем К 1-й С, где обрабатывается H_2-содержащим газом в течение 0,25—1 часа и возвращается в зону р-ции 1-й С. Продукты р-ции после 1-й С нагревают не менее, чем на 42° выше т-ры 1-й С, и подают во 2-ю С, после которой из них извлекают целевой продукт. К после работы в 1-й С можно направлять для работы во 2-ю С при одновременном выводе такого же кол-ва К из 2-й С в зону регенерации 1-й С. Л до поступления в 1-ю С можно обрабатывать H_2 в условиях, позволяющих удалять по крайней мере часть непредельных углеводородов. В сырьё обеих С может добавляться HF для поддержания конц-ии фторида в К. Пример: Сырье — смесь 25 об. % крекинг-Л и 75 об. % прямогонного Л пропускают над К — (вес. %) Pt 0,5; HF 1,0; Al_2O_3 98,5 в реакторе 1-й С при 441°, давл. 12,3 *кг/см²*, объемной скорости 4 *кг/час/кг* К. Рециркулирующий газ подают в кол-ве 445 *нм³/м³* свежего сырья, отношение К : Л равно 3. Соответствующие величины для реактора 2-й С — 510°, 10,5, 2 *кг/час/кг* К, 445 *нм³/м³*, отношение 1,3. Качества сырья и продукта гидроформинга, соответственно,— $d^{15,6}_{15,6}$ 0,767 и 0,775, т. кип. 93—204° и 71—210°, нафтеновых 40 и 4 вес.%, ароматич. 27 и 69 вес.%, парафиновых 33 и 27 вес. %, октановое число (исследовательским методом) 57 и 96, выход 90%. А. Равикович

69747 П. Гидроформинг углеводородов (Hydroformation des hydrocarbures) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1108002, 9.01.56

Усовершенствование процесса гидроформинга углеводородов контактированием последних с псевдоожиженным катализатором (К) гидроформинга включает следующие операции, применяемые в комбинации или отдельно: поток частиц К, потерявших активность, непрерывно переводят из зоны р-ции в зону регенерации, где из них выжигают углистые отложения. Регенерированный К переводят из зоны регенерации потоком воздуха и подают в колонну, где он встречает поток воздуха, поддерживающий т-ру 593—650°. Затем К переводят нисходящим потоком в колонну, где компримируют, все же оставляя в псевдоожиженном состоянии, вводят в него малое кол-во N_2 для вытеснения O_2 и снова подают в зону р-ции. Предварительно К подвергают в отдельной зоне дополнительной обработке газом, содержащим H_2, при т-ре, близкой к т-ре р-ции (482—677°) в течение 2—100 сек. (или < 10 сек.). Кол-во H_2 составляет при этом 75—200% кол-ва, теоретически необходимого для восстановления окислов металлов К в низший окисел, каталитически более активный. Е. Покровская

69748 П. Обезвреживание газов, содержащих окись углерода (Rendering carbon monoxide-containing gases non-toxic) [Chemische Werke Bergkamen A.-G.]. Англ. пат. 733333, 13.07.55

Для обезвреживания топливные газы, содержащие CO, предварительно освобождают от H_2S, органич. S-соединений и смолообразующих в-в и затем пропускают над Co-катализатором при 120—180°, лучше 120—160° и объемной скорости, дающей миним. образование CH_4 (напр., 12,3 *л* в час на 100 *г* катализатора при 140°); образующиеся на катализаторе твердые продукты (парафин) периодически экстрагируют р-рителем; жидкие продукты отделяют конденсацией, а летучие продукты — абсорбцией. Процесс можно вести при высоком давлении и газы пропускать над катализатором в несколько ступеней. В. Щекин

69749 П. Способ гидрокаталитического обессеривания сырых нефтей. Портер, Айситт (Verfahren zur hydrokatalytischen Entschwefelung von rohem Erdöl. Porter Frederick William Betram, Isitt John Shute) [The British Petroleum Co. Ltd]. Пат. ФРГ 945467, 12.07.56

При гидрокаталитич. обессеривании сырой нефти (СН) обработкой при повышенных т-рах и давлениях в присутствии H_2 и катализатора, состоящего из окислов Co и Mo или их смесей, СН пропускают через катализатор, нанесенный на $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ при таких т-рах, в пределах 399—454°, и таких давлениях, в пределах 36—106 *кг/см²*, при которых разложение СН ограничивается гидрированием органич. соединений с образованием H_2S и низкокипящих углеводородов. Катализатор нагревают до 550° минимум 2 часа и после нагрева он имеет поверхность > 120—125 *м²/г*. Содержание Mo в катализаторе в пересчете на MoO_3 должно составлять 1—15 вес. %, предпочтительно 5—12 вес. %, а Co в пересчете на CoO — 0,2—3 вес. %, предпочтительно 1—2,5 вес. %. Пример приготовления катализатора: боксит два часа обезвоживают при 550° и охлаждают в отсутствие влаги. После этого его при 30° в течение 1½ часа пропитывают 300 *мл* р-ра, содержащего 66 *г* $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и 56,4 *г* $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 127,5 *г* дистил. воды и 134,2 *г* водн. аммиака (уд. в. 0,88), отфильтровывают, высушивают 64 часа при 150° и, наконец, прокаливают при 550° в течение 2 час. Приведены результаты исследования активности катализаторов, приготовленных на различных бокситах и Al_2O_3. Б. Энглин

69750 П. Способ обессеривания нефтей и нефтяных остатков гидрированием под давлением. Пир, Эттингер (Verfahren zur Entschwefelung von Rohölen oder deren Rückständen durch raffinierende Druckhydrierung. Pier Matthias, Oettinger Willi) [Badische Anilin- & Soda — Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 937840, 19.01.56

Нефти или нефтяные остатки вместе с H_2 (в кол-ве < 1,2 *м³* на 1 *кг* сырья) при повышенном давлении (напр., 5—300 *ат*) и т-ре 300—500° пропускают в реактор, заполненный на ≥ 40% (предпочтительнее на 60—70%) телами, имеющими большую поверхность, а затем при более высокой т-ре и более высоком или том же давлении над катализатором (К) — силикатами металлов VIII группы периодической системы, практически не содержащими Al и Mg. К можно готовить, осаждая сначала металл группы Fe до начала образования геля. К может содержать совместно с силикатом металла группы Fe небольшое кол-во соединения (напр., окисла) металла VI группы. Пример: нефть, содержащая 61% фракций, кипящих до 350°, и 1,4% S, пропускают вместе с 0,8 *м³* H_2 на 1 *кг* нефти под давл. 50 *ат* в 1-й реактор, заполненный глиняными кольцами Рашига. Т-ра продуктов в 1-м реакторе 395°, а на выходе из него 350°. После 1-го реактора продукты подогревают до 365°, направляют во 2-й реактор с К (0,5 *кг* нефти на 1 *л* К), где подогревают до 440°. Приготовление К: 590 *г* Ni-карбоната (49,5% Ni) растворяют в 550 *мл* 98%-ной H_2SO_4 и 3 *л* воды и все разбавляют водой до 7 *л*. 1050 *мл* жидкого стекла (36 об. % SiO_2) разбавляют водой до 7 *л*. После быстрого смешения обоих р-ров и добавления 10%-ного р-ра соды до pH 9—10 осаждается светлый гель, который промывают, высушивают при 80—100°, формуют, прогревают при 400°, пропитывают р-ром NH_4-молибдата из расчета содержания 10% MoO_2 в К и прогревают при 400°. Обессеривание нефти достигает 68%. Через 180 час. работы К регенерируют воздухом. А. Р.

69751 П. Очистка углеводородов каталитическим гидрированием. Пир, Фре, Фюнер (Verfahren zur raffinierenden Hydrierung von Kohlenwasserstoffen. Pier Mathias, Free Gerhard, Funer Wilhelm von) [Badische Anilin- & Soda-Fabric A.-G.]. Пат. ФРГ 915330, 19.07.54 [Chem. Zbl. 1955, 126, № 34, 8069 (нем.)]

При очистке углеводородов каталитич. гидрированием с использованием катализаторов, указанных в пат. ФРГ 886897 (РЖХим, 1957, 1978) процесс проводят при 200—475° и повышенном давлении. Очистке подвергают S-содержащие нефти, смолы, минер. масла, бензины крекинга и бензины, полученные гидрированием угля, смолы и масел. В процессе не происходит существенных изменений свойств продукта. Пример: в бензине термич. крекинга с пределами выкипания 44—190°, содержанием S 0,2%, ароматич. углеводородов 16,2%, анилиновой точкой 38, йодным числом 90 и октановым числом 65 (при добавке 0,04% ТЭС марки 73) после каталитич. обработки при 300°, давл. 50 *ат* и подаче H_2 400 *л* на 1 *л* бензина в час содержание S снижалось до 0,03%, кол-во ароматич. углеводородов ~ 17% и октановое число 62 (при добавке 0,04% ТЭС марки 73). Кривая разгонки не изменилась. Катализатор состоит из 75% Al_2O_3 и 25% Fe_2O_3, полученных из сульфатов осаждением NH_4OH при 90°, в среде с pH 8—8,5, с последующей промывкой, сушкой, обработкой HF, формованием и прокаливанием при 400°. Производительность по катализатору 0,5 *л* бензина на 1 *л* катализатора. Н. Щеголев

69752 П. Удаление меркаптанов из нефти с применением ионного обмена. Кунрадт, Лиман (Ion exchange removal of mercaptans from petroleum. Coonradt Harry L., Leaman Wilbur K.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2730486, 10.01.56

Для регенерации насыщ. меркаптанами ионообменной смолы (ИОС), применявшейся для их выделения из сернистого бензина, предложено промывать ее водн. р-ром гидроокиси щел. металла, содержащим 0,25—15 вес. %, лучше 2—10% щелочи, с одновременным пропусканием через слой ИОС при т-ре ниже т-ры ее разложения, O_2-содержащего газа (воздуха) для превращения меркаптанов в полисульфиды. Продуваемый воздух может быть предварительно промыт для удаления CO_2. Регенерированную ИОС отделяют от регенерирующего р-ра, промывают водой, низкомолекулярным спиртом (напр., CH_3OH, C_2H_5OH и т. п.) или органич. р-рителем, растворяющим полисульфиды (напр., бензином) и применяют вновь. Регенерирующий р-р после отделения полисульфидов используют для регенерации новой партии ИОС. В. Щекин

69753 П. Обессеривание высококипящих углеводородов. Гилберт, Мак-Налти, Монтгомери (Desulfurization of high boiling hydrocarbons. Gilbert William I., McNulty John G., Montgomery Charles W.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2733189, 31.01.56

Высококипящую нефтяную фракцию (НФ) контактируют в основном в паровой фазе с H_2 при 400—480° и 18—140 *ат* в присутствии катализатора гидрирования (КГ) — Ni, Co, W, Mo или их окислов, нанесенных на тугоплавкий носитель (напр., вольфрамат Ni или молибденат Co на Al_2O_3); КГ периодически регенерируют прокаливанием в токе воздуха или O_2-содержащего газа, разбавленного инертным газом или паром; после чего снова контактируют с НФ; из обессеренной НФ отгоняют низкокипящие компоненты (бензин и фракции до 200—215°); остаток нагревают (лучше в токе инертного газа или пара) до 190—260° в течение периода от 15 мин. до 4 час. для удаления оставшихся после гидрообессеривания сернистых компонентов в виде H_2S. Процесс гидрообессеривания может быть каталитич. типа, с превращением сернистых компонентов в H_2S и удалением его из паров продукта р-ции при конденсации, либо абсорбционного или контактного типов, включающих связывание H_2S на КГ; последний может быть в форме таблеток и может применяться в виде неподвижного или псевдоожиженного слоя. 1 ч. КГ может обессеривать 1—16 ч. НФ. Приведены примеры гидрообессеривания трех НФ из нефтей Западного Техаса, Кувейта и Бакстервила. Г. Марголина

69754 П. Стабилизация каталитически крекированного бензина (Stabilization of catalytically cracked gasoline) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 723025, 02.02.55

Газойлевое сырье, выкипающее при >204° и содержащее > 0,5% S, подвергают каталитич. крекингу, продукт фракционируют, выделяя из него фракцию, соответствующую по т. кип. бензину (БФ), которая не содержит H_2S, но содержит значительное кол-во меркаптанов (в основном ароматич., напр., тиофенолы, тиокрезолы или тиоксиленолы), олефины и диолефины. БФ контактируют с реагентом (Р), содержащим $CuCl_2$ в отсутствие O_2. После контактирования БФ отделяют от отработанного Р. Р может быть $CuCl_2$, нанесенная в кол-ве 10—15 вес. % на глину, боксит, пемзу или кизельгур. Можно применять 10—15%-ный (по весу) водн. р-р $CuCl_2$. В р-р можно добавлять $CuSO_4$, NH_4Cl или NaCl. Контакт с твердым Р осуществляют в стационарном слое, когда БФ проходит через Р со скоростью 1 объемн. ч. на 1 об. ч. в час или смешением 1 объемн. ч. Р с 4—5 объемн. ч. БФ. Содержание H_2O в твердом Р поддерживают 5—25 вес. % (обычно 10—20 вес. %). Обработку р-ром $CuCl_2$ производят при 21—54° в соотношении 10—50% р-ра на 1 объемн. ч. БФ $CuCl_2$ регенерируют обработкой недостаточным кол-вом O_2 или воздуха, так что остаются небольшие кол-ва $CuCl_2$; применением избытка O_2 и удалением неизрасходованного O_2 продувкой инертного газа через Р; применением теоретически требуемого кол-ва O_2 или его избытка с последующим смешением с определенным кол-вом отработанного Р. Продукт после крекирования дистиллируют и из него выделяют часть с концом кипения 205°; последнюю после удаления неконденсирующих газов обрабатывают Р, после чего Р выделяют и регенерируют. Можно добавлять деактиватор меди, напр., N,N′-дисалицил-1,2-диаминопропан в кол-ве 15,7 *г* на 1000 *л*. Перед добавлением деактиватора БФ можно обработать Na_2S или ZnS на инертном носителе. Н. Кельцев

69755 П. Применение веществ, образующих внутрикомплексные соединения, для улучшения и стабилизации цвета нефтяных дистиллатов. Старк (Use chelating agents to improve color and color stability of petroleum distillate. Stark Christopher P.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2723222, 8.11.55

Для улучшения и стабилизации цвета, а также уменьшения содержания S в нестабильных дистиллатах нефти 100 объемн. ч. последнего подвергают обработке 1—10 объемн. ч. водн. р-ра в-ва, образующего внутрикомплексные соединения (конц-ия 10—75 вес.%, лучше 30—40 вес.%), а затем контактируют с абсорбентом, после чего отделяют обработанный дистиллат от водн. р-ра, содержащего водорастворимое внутрикомплексное соединение окрашенных в-в. В-ва, образующие внутрикомплексные соединения, представляют собой поликарбоновые аминокислоты или щел. металлич. соли, напр. Na-соль этилендиамин-N,N′-тетрауксусной к-ты, пропилен-1,2-диамин-N,N′-тетрауксусную к-ту, гексаметилендиамин-N,N′-тетрауксусную к-ту или диэтилентриамин-N,N′-тетрауксусную к-ту. И. Руденская

69756 П. Способ уменьшения содержания Na_2S и меркаптанов в водных растворах щелочей. Гофман (Verfahren zum Vermindern des Natriumsulfid und Mercaptangehaltes von wäßrigen Alkalilaugen. Hofmann Paul) [Gelsenberg Benzin A.-G.]. Пат. ФРГ 936088, 7.12.55

Для регенерации водн. р-ров (Р) щелочей, применяемых при очистке нефтяных дистиллатов от сернистых соединений Р, содержащие H_2S и меркаптаны, обрабатывают O_2 или O_2-содержащими газами, предпочтительно воздухом, в присутствии катализатора (К), представляющего собою соли или гидроокиси Mn и Ni или их смеси, нанесенные на каменноугольный, буроугольный, нефтяной кокс или активированный уголь, в кол-ве 0,1—20 *г*, предпочтительно 5 *г* на 100 *см*³ Р. Кол-во солей в К составляет 0,01—10% (лучше 0,05—5%). Т-ра регенерации 10—90° (лучше 20°), продолжительность обработки 1—48 час., предпочтительно 4—24 часа. Газы, поступающие на продувку Р, не должны содержать слабых к-т, напр. CO_2 или H_2S. Газы подают в Р распылением и предварительно насыщают водяными парами до влажности, соответствующей т-ре р-ции. Н. Щеголев

69757 П. Регенерация водных щелочно-меркаптидных растворов при помощи кислорода и жидкого углеводорода. Мегерян, Стэнли (Regeneration of aqueous caustic-mercaptide solutions with oxygen and a liquid hydrocarbon. Meguerian Garbis H., Stanley William E., Jr) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2740749, 3.04.56

Для очистки нефтяных дистиллатов от активных S соединений сырье контактируют с водн. р-ром, содержащим щелочь (5—50%) и, в большинстве случаев, промотор растворимости меркаптанов (фенольного типа, напр., крезол и ксиленол). Отработанный щелочно-меркаптидный р-р (Р) регенерируют контактированием его (при 10—121°, преимущественно при 27—54°) со свободным O_2 в присутствии жидкого углеводорода (У) (10—100% считая на Р) до превращения 50—80% меркаптанов в дисульфиды. В качестве У можно применять нефтяную фракцию с т. кип. < 371° (керосин или дистиллат каталитич. крекинга с т. кип. 216—316°). После регенерации водн. р-р отделяют от отстоявшегося слоя У и применяют для новой очистки. Для ускорения регенерации в Р можно добавлять катализатор окисления меркаптанов — гидрохинон (пирогаллол, галловую к-ту, таннин). Пример: растворением *н*-бутилмеркаптана в 4%-ном водн. NaOH приготовлен щелочно-меркаптидный Р, как катализатор добавлена галловая к-та (0,005%). После контактирования Р с O_2 в течение 39 мин. содержание окисленного меркаптана составляло: без прибавления У 50%, с добавлением 10% дистиллата 74%, с 10% *н*-октана 85%. А. Равикович

69758 П. Процесс разделения эмульсий, образующихся при нейтрализации очищенных кислотой нефтяных фракций, путем частичного обезвоживания и отстоя. Кейс (Process for breaking emulsions formed in the neutralization of acid treated petroleum fractions by partial dehydration and settling. Gase Everett N.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2734038, 7.02.56

Процесс служит для выделения масла и нефтяного сульфоната из указанных эмульсий (Э) и заключается в удалении из Э выпариванием части воды (не менее ~30% ее первоначального содержания). В результате повышается конц-ия солей в остатке, что позволяет отделять при отстаивании слой масла и сульфоната и слой солевого р-ра. Повышение конц-ии солевого р-ра Э при выпаривании не должно превышать предела, при котором происходит выпадение солей. Выпаривание воды можно вести в отдельном эвапораторе (напр., при помощи паровых змеевиков), после чего остаток Э перекачивают в емкость-отстойник, где сверху откачивают слой масла и сульфоната, а снизу спускают солевой р-р. Процесс можно вести путем циркуляции Э между эвапоратором и отстойником при одновременной подкачке свежей Э, подкачка прерывается при заполнении емкости эвапоратора и отстойника. Циркуляцию можно регулировать так, чтобы за один проход испарялось ~50% воды и чтобы отстой продолжался ~24 час. при т-ре ~93°, или при содержании в Э воды ~20%, циркуляцию останавливают и отстаивают Э за 4—6 час. А. Равикович

69759 П. Растворитель для выделения олефинов из углеводородных смесей. Франсис (Separation of olefins from hydrocarbon mixtures, and solvent therefor. Francis Alfred W.) [Socony Mobil Oil Co.]. Пат. США 2735878, 21.02.56

Для выделения олефинов с 2—6 атомами С в молекуле из их смеси с парафинами предложена обработка смеси безводн. р-рителем из группы спиртов, гликолей, эфироалкоголей, галоидгидринов или к-т, имеющих ⩽ 4 атомов С и не ⩽ 2 групп OH в молекуле, и содержащим растворенные в нем CuCl и безводн. HCl (HBr). Указано применение р-ра, содержащего 48,5 вес. % CH_3OH, 34,2% CuCl и 17,3% HCl. Последний добавляют в кол-ве, достаточном для растворения CuCl. При обработке происходит экстракция олефинов из углеводородной смеси. Экстракт отделяют и выделяют из него олефины. Напр.: жидкую или газообразную смесь, содержащую олефин (C_2H_4 или C_3H_6), обрабатывают указанным р-ром противоточно при 0° и давл. 35 *ат* для C_2H_4 (или 3,5 *ат* для C_3H_6). Нерастворившиеся углеводороды отделяют и сорбированный олефин десорбируют из р-ра при снижении давления. В. Щекин

69760 П. Аппарат для отделения масла от парафина. Самюэл (Apparatus for separating oil from wax. Samuel Frank Burnette) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2730242, 10.01.56

Аппарат состоит из двух пустотелых конусов (К), вставленных один в другой так, что стенки обоих К расположены параллельно и образуют кольцевое пространство (КП). На каждом конце последнего имеется по непроницаемому для жидкости сальнику, который допускает продольное относительное движение К. Стенки по крайней мере одного К перфорированы и покрыты со стороны КП фильтровальным материалом. Один из К неподвижен, второй подвижен. Масло, содержащее парафин, нагнетается в один конец КП, фильтруется через фильтровальный материал и расширяет КП, сдвигая подвижный К, чему противодействуют упругие приспособления К (напр., пружины), благодаря чему в КП создается высокое давление, выталкивающее отфильтрованный обезмасляный парафин ко второму концу КП, где он удаляется через вентиль, регулирующий течение парафина в КП. Отфильтрованное масло выводится по трубам. Аппарат может быть снабжен приспособлением для вращения одного из К. Расположение оси К может быть горизонтальным или вертикальным. Указано, что парафин в КП для лучшего обезмасливания можно продувать воздухом, а также нагревать до плавления у выхода. А. Равикович

69761 П. Способ переработки кислых гудронов. Гроскинский, Хук, Клемпт (Verfahren zur Aufarbeitung von Säureteer. Grosskinsky Otto, Huck Georg, Klempt Walter) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 943853, 1.06.56

Вначале кислый гудрон нагревают с водой в автоклаве при 110—130°, затем маслосмоляную фазу отделяют и нагревают в смеси с водой при 140—170° до полного разделения маслосмоляной и водн. фаз. Водн. р-р, отделенный после 2-й ступени, используют для первоначальной обработки кислого гудрона. При подаче на 2-ю ступень кислый гудрон смешивают с 15—30% воды; водн. слой 2-й ступени представляет собой H_2SO_4 с уд. вес. 1,1—1,2. Нагревание проводят острым

перегретым паром. Процесс ведут непрерывно, используя змеевики высокого давления, устойчивые к действию H_2SO_4. Н. Щеголев

69762 П. Сухая масса для удаления из углеводородов кислот и сложных эфиров. Любен (Trockenmasse für die Entsäuerung und Entesterung von Kohlenwasserstoffen. Lüben Robert) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 944578, 21.06.56

Предлагается сухая масса для удаления к-т и сложных эфиров из углеводородов, имеющих высокую т-ру затвердевания, в частности из твердого парафина, состоящая из окиси Mg, осажденной на носителе, напр. кизельгуре, отбеливающей земле, активированном угле или аналогичных капиллярно-активных в-вах. MgO и носитель берут в равных кол-вах; MgO взмучивают с 5—6 ч. воды и смешивают с носителем. Пример: 160 *кг* твердого парафина, полученного из CO и H_2 (т-ра затвердевания + 100°, число нейтр-ции 1,5; число омыления 2,5), обрабатывают при 150° 150 *кг* сухой массы, приготовленной, как указано выше. Смесь отделяют от осадка фильтрованием. Б. Энглин

69763 П. Растворители для битуминозных, кристаллических, смолистых и аморфных органических составляющих продуктов перегонки угля и нефти, а также для асфальтов и асфальтитов. Фер (Lösungsmittel für hituminöse kristalline harzige und organische amorphe Bestandteile der Destillationsprodukte von Kohle und Erdöl sowie für Asphalte und Asphaltite. Fehr Karl) Пат. ФРГ 952983, 22.11.56

В качестве р-рителя для указанных продуктов предложены жидкие эвтектич. смеси, полученные при сплавлении галоидированных ароматич. соединений каменноугольного дегтя. Пример: смесь равных частей хлорнафталина и (или) трихлорнафталина и (или) тетрахлорнафталина при сплавлении с хлорфенантреном дает маслянистую жидкость, которая растворяет пек каменноугольного дегтя. При фильтровании этого р-ра остается 1—5% остатка. Е. Покровская

69764 П. Горючие жидкости. Янссенс (Fluide combustible. Janssens Roger—Gabriel). Франц. пат. № 1111291, 24.02.56

Горючие жидкости представляют собой эмульсии жидкого минер. топлива, воды и воздуха. Эмульсия на основе мазута предназначена для топки печей и котлов, на основе газойля для котлов малой мощности и двигателей внутреннего сгорания, на основе керосина и бензина для двигателей внутреннего сгорания. Е. Покровская

69765 П. Аминонитрилы как присадки к крекинг-бензинам, образующие комплексы с металлами. Шилдс, Томпсон, Ноулс (Amino nitriles as metal complexing agents in cracked gasoline. Shields Donald J., Thompson John W., Knowles M. B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2735218, 21.02.56

К крекинг-бензину, обработанному Cu-реагентом для удаления активных S-соединений, прибавляют для деактивации металла 0,0001—0,1 вес.% аминонитрила (АН) строения $NCC(R)(R_1)N(R_2)[X]_{n-1}N(R_3)C(R_4)(R_5)CN$ или $NCC(R)(R_1)N(R_2)[CH_2CH_2N(R_3)]_d C(R_4)(R_5)CN$ или $R_6N(R_7)C(R_8)(R_9)CN$, где R, R_1, R_2 R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9 = H, низкомол. алкил или моноциклич. арил, R_6 = моноциклич. арил, X = алкилен или фениден, *n* = 1 или 2, *d* = 1,2 или 3. Примеры АН: α,α′-*n*-фенилендиамино-*бис*-(изобутиронитрил), α,α′-этилендиамино-*бис*-(изобутиронитрил). АН могут быть получены конденсацией амина или полиамина с альдегидом или кетоном в присутствии HCN по Ульриху и др. А. Р.

69766 П. Стабилизация цвета антиокислительных присадок ариламинового типа при помощи гидрохинона и его производных. Томпсон, Шилдс (Color stabilization of arylamine antioxidants employing hydroquinone and derivatives thereof.. Thompson Jahn W., Shields Donald J.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2739131, 20.03.56

Композиция антиокислительной присадки к бензину представляет собой р-р в бензоле или других р-рителях, напр. низших алифатич. спиртах, NN′-ди-*втор*-бутил-*п*-фенилендиамина (I) (∼0,5 об. %) и 2,5 ди-*трет*-бутилгидрохинона (II) (0,1—10 вес. % на I). Присадки типа I при хранении темнеют и портят цвет бензина, добавление к ним II улучшает стабильность цвета бензина. А. Равикович

69767 П. Противоокислительные композиции. Кеннерли, Хук, Кеннерли, Кристофер (Antioxidant compositions. Kennerly George W., Hook Edwin O., Kennerly George W., Christopher George L. M.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2739122, 2739123, 20.03.56

Минеральные и синтетич. смазочные масла, подверженные окислению атмосферным O_2, стабилизируются добавкой противоокислительной композиции из 0,001—5% 2,4,6-трехзамещ. фенола общего вида $R_1R_2R_3C_6H_2OH$ где R_1 — *трет*-аралкильный радикал с 4—12 атомами C, а R_2 и R_3 — аралкильные и алкильные радикалы с 1—5 и с 1—12 атомати C и из 0,001—5% Zn-соли двузамещ. циклоалкильными или алкильными радикалами эфира дитиофосфорной к-ты. Пример: К 300 *г* минер. масла добавляли 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (I) и цинк-ди-(4-метилпентил-2)-дитиофосфат (II), нагревали в токе N_2 до 155° и затем со скоростью 200 *мл/сек* пропускали воздух. Отмечали период индукции (ПИ) — время до начала абсорбции O_2. Без добавок ПИ в часах был < 1; с 0,0067% I — 3,7; с 0,025% II — 12,7 и со смесью I + II в указанных кол-вах — 60,1. В качестве другого антиоксиданта для композиций рекомендована добавка 2,2′-алкилиден-*бис*-(4,6-двузамещ. фенола), напр. 2,2-метилен-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенола) (III). ПИ с 0,0033% III был 6 час., а со смесью 0,025% II и 0,0033% III — 47 час. С. Гордон

69768 П. Метод получения добавок, улучшающих свойства смазочных масел. Энгель, Кристман, Зимон (Verfahren zur Herstellung von Schmierölverbesserungsmitteln. Engel Hans, Christmann Fritz, Simon Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 922533, 17.01.55

К растворимым в масле сульфоновым к-там или к их нейтр. или кислым солям тяжелых металлов прибавляют такое кол-во щел.-зем. соединений алкилфенолсульфидов, чтобы конечный продукт имел щел. р-цию. Пример. Изобутилфенолсульфид смешивают с эквимолярным кол-вом метилата Ca, полученного растворением металлич. Ca в большом избытке CH_3OH, избыток которого затем отгоняют. Полученный продукт (2 ч.) смешивают при 70° с 3 ч. р-ра сульфоната Zn, приготовленного растворением алкилбензолсульфоновой к-ты с 12—18 атомами C в алкиле в двойном кол-ве масла, нагреванием до 120—140° с избытком ZnO. Смесь тщательно перемешивают и фильтруют или центрифугируют. Продукт — хороший детергент. Проба, извлеченная горячим CH_3OH, окрашивает фенолфталеин. Добавку лучше применять с ингибиторами, напр. бариевыми производными продукта из стеарилового спирта и пятисернистого фосфора. А. Мосин

См. также: Типы нефтей 68669. Свойства углеводородов 68745. Свойства битумов 68540, 68541. Свойства катализаторов: крекинга 68519, синтеза 68437. Природные и синтетич. контакты для очистки и крекинга нефтепродуктов 68439. Обессеривание нефти 69777. Горение топлива 68416. Анализ нефтепродуктов 69189. Борь-

ба с загрязнением атмосферы на нефтеперерабат. з-дах 70770. Коррозия аппаратуры нефтяной пром-сти 70593, 70620, 70634

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

69769. **Дисперсии натрия. Комацу** (ソジウムジスパージョン。小松信一郎), 高分子化學, Кобунси кагаку, 1957, 6, № 58, 56—60 (японск.)

Обзор применения в р-циях органич. технологии. Библ. 15 назв. А. Б.

69770. **Растворители для тонкой химической промышленности. 2, 3. Марсден** (Solvents for the fine chemical industry. 2, 3. Marsden C.), Chem. Prod., 1955, 18, № 3, 102—104; № 4, 139—140 (англ.)

2. Применение изопропилового спирта (I) в качестве промежуточного продукта для синтеза ацетона, сложных эфиров I, диизопропилового эфира и кумола, а также использование I в качестве экстрагирующего средства, реакционной среды и р-рителя; получение I при крекинге нефти и при непосредственном каталитич. окислении природных газов, содержащих пропан; физ. свойства I, в частности давление насыщ. пара при различной т-ре, т-ра замерзания и уд. веса водн. р-ров; сорта технич. продукта; физиологич. свойства; вопросы хранения. В. Уфимцев

3. Краткий обзор методов получения *н*-бутанола (ферментативный, синтетич. из CH_3CHO и оксо-метод из C_3H_6), его физ. показателей, в том числе упругости паров в пределах 20—117°, совместимости с водой (взаимной растворимости) в пределах 1—120°, а также его физиологич. действия, условий обращения с ним, хранения и транспортировки. Часть 1, см. РЖХим, 1956, 66139. Я. Кантор

69771. **Безопасный органический растворитель. Эберт** (Ein ungefährliches organisches Lösungsmittel. Ebert A.), Chem. Rundschau, 1955, 8, № 8, 168 (нем.)

Органич. р-ритель—2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксалан $C(CH_3)_2OCH(CH_2OH)CH_2—O$ (I), выпущен для технич. целей под маркой «Имнулит». Основные физ. свойства его: nD 1,4383; d_4^{20} 1,064; мол. в. 132; т. кип. 82—83°/10—11 *мм*; число испарения ~ 600 (эфир-1): т. воспл. ~ 90°; вязкость 11 *спуаз*/20°. I не обладает недостатками, присущими большинству органич. р-рителей. I бесцветен, почти не имеет запаха и вкуса, слабо испаряется, обладает большой растворяющей способностью, не горюч при обычной т-ре, смешивается с водой и другими обычными р-рителями, давая прозрачный р-р. I служит р-рителем для различных смол (меламиновых, мочевинных, фенольных, глифталевых и др.), производных целлюлозы, поливинилацетата, дибутилфталата, трикрезилфосфата, касторового масла, природного и синтетич. воска и др. I применяется в пром-сти эфирных масел и синтетич. душистых и вкусовых в-в для растворения ментола, кумарина, мускуса, ванилина, гелиотропа, энантола, терпинеола, изоборнилацетата, дифенилоксида, ундекалактона и др. I используется, как диспергирующее и эмульгирующее средство для инсектицидов и фунгицидов, серы, сажи, а также в пром-сти каучука, для флотации руд, земель и пр. Для медицинских целей I приготовлен в чистом виде под названием Золькеталь чистый. Опыты воздействия I на животных показали его незначительную вредность. I не оказывает воздействия на кожу. Введение I в организм (внутривенное или подкожное) показывает токсичность, подобную C_2H_5OH. Ц. Гельфер

69772. **Новые успехи в производстве этилена. 2. Шервуд** (New advances in ethylene production. 2. Sherwood P. W.), Petroleum, 1956, 19, № 9, 309—312 (англ.)

Рассматриваются преимущества и недостатки различных способов произ-ва этилена (пиролиз с теплоносителем, с перегретым водяным паром, крекинг в регенеративных печах, частичное окисление этана), а также методы его очистки. Ч. 1. см. РЖХим, 1957, 42167. В. Щекин

69773. **Пропилен как исходный продукт для синтеза. Оива** (プロピレン誘導體について. 大岩哲夫), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. 1956, 7, прилож. № 2, 245—249 (японск.)

Обзор по использованию пропилена для промышленного синтеза изопропанола, превращению изопропанола в ацетон, использованию последнего для синтеза диацетонового спирта, ацетонциангидрина, окиси мезитила и метилизобутилкетона и по синтезу глицерина из пропилена. Приведены таблицы и схемы р-ций. Библ. 21 назв. Л. Яновская

69774. **Спирт из этилена. Олсон** (Alcohol from ethylene. Olson Lavonne), Cornell Engr, 1953, 19, № 2, 13—15, 38 (англ.)

Производство синтетич. этилового спирта (I) составляло в США в 1952 г. 57% всей выработки I. C_2H_4 превращают в I 2 способами: прямой гидратацией (з-ды Shell Chemical, Texas Eastman и др.) и сернокислотным способом. Р-ции гидратации благоприятствует низкая т-ра, высокое давление и сравнительно высокое соотношение $C_2H_4 : H_2O$. Наиболее активный катализатор Al_2O_3, при т-рах > 350° часть C_2H_4 полимеризуется. В оптимальных условиях конверсия C_2H_4 не превышает 25%, что делает необходимыми рециркуляцию непрореагировавшего C_2H_4. Преимущество этого способа, несмотря на низкий выход, состоит в том, что он не требует применения коррозионностойкой аппаратуры, что значительно снижает капиталовложения. По сернокислотному способу C_2H_4 обрабатывают 97%-ной H_2SO_4 при высоком давлении и высокой конц-ии к-ты. Наиболее активный катализатор Ag_2SO_4; выход спирта — порядка 90%. Согласно технологич. процессу, принятому на з-де Shell Chemical в Хьюстоне, 32.01%-ный C_2H_4 под давл. 14—35 *ат* пропускают при 82° через орошаемый 97,5%-ной H_2SO_4 (2 *кг* к-ты на 1 *кг* I) абсорбер с внутренним охлаждением. Улетучивающиеся из абсорбера газы, после прохождения через орошаемый водн. NaOH скруббер, могут быть использованы как горючее. Жидкий продукт, содержащий моно- и диэтилсульфаты, после смешения с водой, поступает в камеру гидролиза, где смесь нагревают для испарения I и понижения образования эфира, после чего поступает в отпарную колонну, где I и эфир отгоняются с паром (от укрепления отработанной H_2SO_4), а отработанная к-та направляется на укрепление. Пары I и эфира, после орошения их р-ром NaOH и конденсации, поступают в эфирную колонну, где с помощью пара низкого давления отгоняется эфир; спиртоводную смесь направляют на ректификацию и получают 95—96° I. Отработанную H_2SO_4 (50%-ной конц-ии) укрепляют до 97,5%, упаривая сначала до 70% (пар поступает в отпарную колонну), а потом в 2-ступенчатой вакуум-системе: в 1-й при давл. 0,2 *ат* до 89%, во 2-й при давл. 0,3 *ат* до 97,5%. Приведена технологич. схема. Кратко описаны также переработка C_2H_4 на CH_2CH_2O с помощью водн. HOCl с последующей обработкой этиленхлоргидрина известью **при высокой т-ре** (выход ~ 80%) или же пропусканием смеси 95%-ного C_2H_4 с воздухом над порошкообразным серебром при 200—300° (конверсия ~ 40%), а

также получение этиленгликоля гидролизом $\overline{CH_2CH_2O}$ в присутствии следов H_2SO_4 (катализатор). Я. Кантор

69775. Методы синтеза глицерина. Блезо (Nouvelle synthèse de la glycérine. Blaizot P.), Oléagineux, 1955, **10**, № 12, 829—933 (франц.)

Обзор синтетич. методов получения глицерина, в том числе из акролеина гидратацией и последующим гидрированием, а также различных методов получения H_2O_2. Библ. 13 назв. Я. Кантор

69776. Изомасляный альдегид. Получение, свойства, применение. Бедюно (Isobutyraldehyde. Préparation — propriétés — emplois. Beduneau H.), Rev. prod. chim., 1955, **58**, № 1209, 1—6 (франц.)

Обзор по применению *изо*-C_3H_7CHO в произ-ве пластификаторов, искусств. смол (в том числе в качестве модификатора), полиуретанов (для пропитки тканей и трикотажа), сложных полиэфиров, эфиров целлюлозы, р-рителей, аминокислот (пантотеновой, валина, лейцина и др.), инсектицидов, отдушек и эфирных масел, ингибиторов коррозии, гидравлич. жидкостей и смазочных в-в, добавок для авиационного бензина и др. Библ. 33 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 1727. Я. К.

69777. Метилмеркаптан. Производство и области применения. Бедюно (Le méthylmercaptan. Fabrication et emplois. Beduneau H.), Rev. prod. chim., 1955, **58**, № 1214, 221—225 (франц.)

Краткий обзор промышленных методов синтеза гидрированием CS_2 (катализатор Фриделя — Крафтса), р-цией CH_3OH с H_2S (катализатор $Th(OH)_2$ на пемзе) и р-цией CH_3Cl с NaSH и H_2S под давлением, а также промышленных методов получения из CH_3SH и акролеина: метионина (пат. США 2485236, англ. пат. 630139), метилмеркаптопропионового альдегида (пат. США 2523633 и 2584496) и оксиметилмеркаптонитрила (пат. США 2542768.). Приведены также методы извлечения CH_3SH из нефти. Я. Кантор

69778. Тиокарбонилтетрахлорид — свойства и применение. Мур (Thiocarbonyl-Tetrachlorid-Eigenschaften und Verwendung. Muhr Alfred), Chem. Rundschau, 1955, 8, № 1, 3 (нем.)

Обзор способов получения и свойств тиокарбонилтетрахлорида (Cl_3CSCl-перхлорметилмеркаптана) и его применения как фунгицида, для синтеза гуанидина, изо-тиоцианатов, эфиров ортоугольной к-ты, тиофосгена, красящих в-в ряда триарилпарарозанилина. Библ. 18 назв. Л. Фрейдкин

69779. Левулиновая кислота как основное химическое сырье. Леонард (Levulinic acid as a basic chemical raw material. Leonard Reid H.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 8, 1334—1341 (англ.)

Подробный обзор общих свойств левулиновой к-ты (I), ее производных α- и β-лактонов ангеликовой к-ты и их производных и гетероциклич. соединений — производных I. Замена части ацетильных групп в ацетилцеллюлозе и в смолах, содержащих винилацетат, I повышает прочность материалов. Один из простейших продуктов, получаемых из I — α-лактон ангеликовой к-ты — можно легко превратить в ряд производных псевдолевулиновой к-ты, 3-хлорлевулиновую к-ту, в β-лактон ангеликовой к-ты и γ-лактон валериановой к-ты. Все 3 лактона и получаемый из I диметилпирролидон являются хорошими р-рителями. По мнению автора, высокая реакционная способность I и ее лактонов и доступность исходного сырья для ее получения (гексозы) должны обеспечить широкое применение I в качестве хим. сырья. Ю. Вендельштейн

69780. Дегидрогенизация этилбензола на хромовокислом цинке. Сергиенко С. Р., Поваров Л. С., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1955, 6, 40—52

Пары этилбензола (I) пропускали через трубчатую печь над катализатором (К) состава 53% $ZnCrO_4$ + + 47% ZnO (длина слоя 17,5 *см*, объем 45 *мл*), полученным из смеси $ZnCl_2 + ZnO$ добавкой р-ра K_2CrO_4. Постоянная скорость подачи I обеспечивалась применением бюретки с пришлифованным поршнем, объем образовавшегося газа замерялся через каждую минуту с точностью до 0,2 *мл* в спец. бюретках. При скорости 0,11 объемов I на объем К в час и т-рах 550, 600 и 650° найдены соответственно: потери на газообразование — 7,2; 33,2 и 43,4 вес. %; содержание H_2 и CH_4 (в скобках) в газе — 87,2 (11,3); 78,6 (18,2) и 62,9 (32,3) об. % и стирола (II) в катализате — 22,1; 25,0 и 16,3 вес. %. К после 28 час. работы при 600° содержал 25% кокса; при т-рах ниже 600° коксообразование меньше. Увеличение скорости подачи при 600° от 0,22 до 0,55 вызывало изменение скорости выделения газа от 16 до 31 *мл* в 1 мин.; кол-ва газа от 200 до 155 *мл* на 1 *мл* пропущенного I и содержания II в катализате от 27,9 до 29,7%. Регенерация К — продувкой воздуха при 500° в течение 2—3 час. Энергия активации дегидрогенизации найдена 26 530 *кал/моль*. И. Богданов

69781. Безнасадочная отдувочная колонна в цехе производства фенола. Моргунов А. П., Сб. предлож. по экон. электр. и тепл. энергии, премир. на 9-м Всес. конкурсе, М.— Л., 1955, 227—228

Для очистки фенолятов Na от примесей предложена безнасадочная отдувочная колонка (БК). Указывается, что БК значительно эффективнее колонны с насадкой. Увеличение эффективности БК достигается резким повышением поверхности контакта за счет достижения мелкодисперсного состояния очищаемых фенолятов в БК. Распыление фенолятов в БК производится спец. разбрызгивающим устройством. Отмечается уменьшение размеров БК по сравнению с насадочной колонной при сохранении необходимой производительности. С. Крашенинников

69782. Синтез мезитилена из ацетона. Коб, Херт (Synthesis of Mesitylene from Acetone. Kobe Kenneth A., Hirth Leo J.), Petrol. Process., 1954, **9**, № 1, 92—93, 96 (англ.))

Непрерывный метод получения мезитилена (I) осуществляется конденсацией ацетона (II) над катализатором (III) (натуральный боксит, активированный нагреванием при 900° в течение 1 часа) при 73 *ати*, 370° и средней объемной скорости 0,35 *мл* II на 1 *мл* III, считая на пропущенный II, выход I с т. кип. 155—170° составляет за один проход 21%. Часть II (25—35%) не реагирует и может быть снова пущена в цикл вместе с промежуточными продуктами. Выход I заметно уменьшается при снижении т-ры активации, применении в качестве III боксита, обработанного фосфорной к-той, понижении или повышении указанной рабочей т-ры, повышении объемной скорости; изменение давления в пределах 50—73 *ати* не сказывается резко на выходе. I-сырец очищается металлич. Na с выходом 50% от сырца и получается с т. кип. 163—167°, $n^{20}D$ 1,4890. Описана аппаратура опытной установки, приведены в таблице результаты опытов. Я. Ротштейн

69783. N-окись пиридина. Сайлак (Pyridine-N-oxide. Cislak F. E.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 4, 800—802 (англ.)

Обзор возможных путей использования для получения производных пиридина — N-окиси пиридина (I), выпущенной в промышленном масштабе в 1954 г. Нитрование I протекает в обычных условиях, давая 90%-ный выход N-окси 4-нитропиридина; хлорированием I получают 2- и 4-хлорпиридины. 2-пиридон получают с почти колич. выходом, нагреванием I с $(CH_3CO)_2O$. N-окись-2-пиколина реагирует с *n*-толуол-

сульфохлоридом, образуя с хорошим выходом 2-(хлорметил)-пиридин; аналогично получают 4-пиридилметанол из N-окиси-4-пиколина и CH_3COOH. Действием Ag_2O на четвертичные соли **I** получают соответствующие пиридин и альдегид. Библ. 32 назв. Н. С.

69784 П. Разделение органических смесей. Гаррисон, Сомерс (Separation of organic mixtures. Harrison James M., Somers Allen E.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2704272, 15.03.55

Для разделения смеси метилэтилкетона (**I**), масляного альдегида (**II**) и воды, в которой **II** находится в избытке против кол-ва, необходимого для образования его азеотропа с водой, состоящего из ~88% **II** и ~12% воды и кипящего при 68°/760 *мм*, в концентрационной колонне из указанной смеси отгоняют азеотроп, который направляют в сепаратор, где он разделяется на 2 фазы — нижнюю, богатую водой, и верхнюю, богатую **II**, из которой, после отгонки воды (в отдельной колонне), получают свободный от примесей **II**. Донный продукт из концентрационной колонны, состоящий из **I** и **II**, смешивают в другой колонне с водой, в кол-ве, необходимом для образования азеотропа с **II**, отгоняют азеотроп (который присоединяют к азеотропу из 1-й колонны) и получают в виде донного продукта свободный от воды **I**. Приведена технологич. схема. Я. Кантор

69785 П. Способ получения кислородсодержащих производных углеводородов (Procédé pour la préparation de composés hydrocarburés contenant de l'oxygène) [Metallgesellschaft A.-G.)]. Франц. пат. 1072363, 13.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 956 (франц.)]

Патентуется 3-ступенчатый процесс получения спиртов, состоящий в том, что газы, содержащие CO и H_2, пропускают (между 550 и 700°) над катализаторами, свободными от соединений каталитически активных металлов группы Fe и содержащими невосстанавливаемые или слабовосстанавливаемые кислородные соединения металлов II—VII группы периодической системы, в результате чего образуются ненасыщ. углеводороды, иногда с примесью кислородсодержащих соединений. Во 2-й стадии реакционную смесь пропускают при весьма низких т-рах над катализаторами, содержащими металлы группы Fe, в частности Co, в результате чего образуются альдегиды, которые в 3-й стадии восстанавливают в спирты с помощью H_2-содержащих газов. Я. Кантор

69786 П. Экстрактивная перегонка органических кислородных соединений. Моррелл, Стюарт, Карлсон (Extractive distillation of oxygenated organic compounds. Morrell Charles E., Stewart Joseph, Carlson Carl S.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2706707, 19.04.55

Способ разделения близко кипящих органич. кислородных соединений отличается тем, что смесь этих в-в, имеющую растворимость < 10 *мл*/100 *мл* воды и т. кип. ⩽ 50°, подвергают экстракционной перегонке. Р-рителем служит водн. смесь, содержащая 20 вес. % гидротропного органич. р-рителя, основным компонентом которого является соль органич. циклич. соединения (по крайней мере с одной группой, обусловливающей растворимость). В процессе перегонки летучесть ингредиентов смеси изменяется, и соединения, ставшие более летучими, отделяются от менее летучих. М. Колосова

69787 П. Способ (катализатор для) ароматизации или дегидрирования углеводородов. Трамм, Шписке, Коллинг, Роттиг (Verfahren zur Aromatisierung oder Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen. Tramm Heinrich, Spiske Franz, Kolling Helmut, Rottig Walter) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ, 914885, 9.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2575—2576 (нем.)]

Патентуется катализатор и способ его получения. Из р-ра алюмината Na или K, содержащего ~ 80%-ный избыток щелочи против ф-лы $NaAlO_2$ (или $KAlO_2$), при определенной конц-ии щелочи и т-ре (от 10% при 10° до 3% при 40°) действием к-ты, в частности CO_2, быстро осаждают Al_2O_3. Осадок частично отмывают от щелочи и кальцинируют (напр., 2 часа при ~ 700°). Полученный продукт обрабатывают кристаллогидратом $Cr(NO_3)_3$, содержащим некоторое кол-во к-ты, замешивают и формуют при добавлении определенного кол-ва щелочи и, медленно нагревая до 600°, окончательно кальцинируют. Осаждение алюминатного р-ра, содержащего 5% NaOH, проводится CO_2 при 25—30°. Состав готового катализатора: 80% Al_2O_3, 20% Cr_2O_3 и 2—7 молей щелочи на каждые 100 молей Al_2O_3 + + Cr_2O_3. М. Колосова

69788 П. Способ проведения реакций хлорирования. Фольман (Verfahren zur Durchführung von Chlorierungsreaktionen. Vollman Heinrich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 928344, 31.05.55

В качестве агентов хлорирования органич. соединений (напр., фталоцианинов) предлагаются октахлорциклопентен (**I**) т. пл. 38—39° и перхлориндан (т. пл. 135—136°), которые, не отщепляя Cl_2 при т-рах до ~300°, даже в присутствии катализаторов хлорирования (напр., $FeCl_3$), в присутствии акцептора Cl отдают по 1 молю Cl_2: первый при т. кип. (280°), второй при 200—280°, переходя соответственно в гексахлорциклопентадиен-2,4 (**II**), т. пл. 0° и перхлоринден, т. пл. 132°; последние под действием Cl_2 в присутствии небольших кол-в $FeCl_3$ вновь переходят в исходные соединения. Хлорирование может быть проведено в присутствии катализаторов ($FeCl_3$) с одновременным применением свободного Cl_2, а также смесями **I** + **II** в перхлориндан + перхлоринден. Так, 115 *г* Cu-флотацианина и 2 *г* $FeCl_3$ нагревают с 2 *кг* **I** (с обратным холодильником и перемешиванием) до кипения, кипятят до полного завершения р-ции хлорирования (4—8 час.), охлаждают до 40—50°; отсасывают перхлормедьфталоцианин, промывают его CCl_4 и высушивают; выход 210—212 *г*. Фильтрат, состоящий из смеси **II** и некоторого кол-ва **I**, может быть разделен дробной перегонкой или путем обработки Cl_2 при 180—220° в присутствии $FeCl_3$ и переведен целиком в **I** для повторного использования. При одновременном хлорировании свободным Cl_2 процесс протекает быстрее, а фильтрат после отделения перхлорфталоцианина состоит целиком из **I**. Я. Кантор

69789 П. Способ получения кротил-бромида. Гольдхан, Хак (Verfahren zur Herstellung von Grotylbromid. Goldhahn Hanns, Haack Erich) [VEB Chemische Fabrik von Heyden]. Пат. ГДР, 10745, 14.11.55

Пропускают равномолекулярные кол-ва бутадиена и HBr-газа над активированным углем при т-ре < 50°. Напр., равномолекулярные кол-ва бутадиена и HBr-газа пропускают в верхнюю часть вертикальной трубы, наполненной зернистым активированным углем, охлаждаемой снаружи до 10—15°; из нижней части трубы получают технически чистый кротил-бромид, выход ~ 100%. Никакие отработанные газы не выделяются. В. Уфимцев

69790 П. Производство фтороуглеводородов (Production of fluorinated hydrocarbons) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Австрал. пат. 160751, 10.02.55

Фторуглероды получают при взаимодействии фтора (**I**) или смеси **I** и инертного газа с мелко размельченным (обладающим большой удельной поверхностью), твердым полиэтиленом (**II**). Р-ция контактируется металлом (**III**), инертным в условиях р-ции к воздействию **I** и HF. **III** должен находиться в хорошем термич.

контакте с **II** и одновременно не препятствовать свободному доступу **I** к поверхности **II**. Т-ра р-ции — не менее 20°. На всех стадиях реагирующие в-ва должны быть в твердой фазе. Факторы, обусловливающие степень отвода тепла р-ции (т-ра, давление, конц. **I**, скорость подачи **I** и скорость отвода газообразных продуктов р-ции, степень измельчения **II**, взаимное расположение друг по отношении к другу **II** и **III**), регулируются таким образом, чтобы избежать деполимеризации, сгорания или обугливания **II**. Я. Штейнберг

69791 П. **Получение спиртов** (Preparation of alcohols) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Англ. пат. 712300, 21.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, 1233 (англ.)]

Эфиры карбоновых к-т превращают в спирты восстановлением боргидридом Na или K в присутствии ~1 моля хлорида, йодида, сульфита или нитрата Li, лучше в среде инертного р-рителя, напр. диоксана, тетрагидрофурана или формаля гликоля. Патентуется получение: *н*-$C_{18}H_{37}OH$, $C_6H_5CH_2OH$, 1-тетрагидрофурилпропанола, $C_{11}H_{23}OH$, *п*-нитробензилового спирта и 3-фенилпропанола-1. Так, напр., 10 *г* мелкоразмельченного LiCl добавляют к смеси 12 *г* 93%-ного технич. KBH_4, 30 *г* $C_6H_5COOC_2H_5$ и 120 *мл* тетрагидрофурана. Реакционную массу кипятят в течение 4 час., обрабатывают водой и экстрагируют эфиром, после разгонки высушенного экстракта получают 19 *г* $C_6H_5CH_2OH$. Я. Ш.

69792 П. **Получение высших алифатических спиртов. Зульцбахер** (Process for the preparation of higher aliphatic alcohols. Sulzbacher M.) [Whaling H., Ltd]. Англ. пат. 712043, 14.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, 1234 (англ.)]

Первичные или вторичные одноатомные алифатич. спирты, содержащие 9—20 (*n*) атомов C (напр., смесь с т. кип. > 250° растительного или животного происхождения), с CH_2-группой, примыкающей к гидроксилированному C, нагревают при 250—300° в присутствии технич. KOH (**I**) и B_2O_3 (**II**) или эфира борной к-ты. При этом получают спирт, содержащий 2*n* C. Так, смесь 240 *г* цетилового спирта (**III**), 18,5 *г* **I** и 10,5 *г* **II** нагревают в течение 5 час. при 300°, затем охлаждают до 90°, размешивают с водой и фильтруют при ~20°. После разгонки получают 48 *г* непрореагировавшего **III** и 183 *г* (79,2%) спирта с т. кип. 245—250°/0,2 *мм*, содержащего 32 атома C. Я. Штейнберг

69793 П. **Способ получения алкоголятов щелочных и щелочно-земельных металлов и алюминия. Видман, Гримме** (Verfahren zur Herstellung von Alkoholaten der Alkalien, Erdalkalien und des Aluminiums. Wiedmann Helmut, Grimme Walter) [Rheinpreußen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ, 930087, 11.07.55

Способ основан на р-ции металлов или их сплавов со спиртом в присутствии активаторов. Р-цию проводят в аппарате с промежуточным холодильником, при помощи которого спирт отделяют от H_2 и возвращают в р-цию, и уравнительным сосудом, в который передается спирт, если выделение H_2, контролируемое регулировочным вентилем, превзойдет установленное кол-во. Выделяющийся H_2 через промежуточный холодильник вводится в верхнюю часть уравнительного сосуда; регулируя удаление из него H_2 (напр., при помощи редукционного вентиля), удается контролировать давление в аппарате, а следовательно, и т-ру р-ции. Таким образом проводят получение алкоголятов при т-ре, превышающей т-ру кипения спирта при нормальном давлении. Приведена схема аппаратуры и примеры получения Al-изопропилата из 100 *кг* Al-стружки, 30 *кг* $HgCl_2$ и 1000 *кг* изопропилового спирта (или с применением Al-Cu-Si-сплава) и Na-бутилата из Na и бутилового спирта. В. Уфимцев

69794 П. **Способ получения метилтриметилолметана. Кассано** (Verfahren zur Herstellung von Methyltrimethylomethan. Cassano Francesco Serra di) [Bombrini Parodi-Delfino Soc. An.]. Пат. ФРГ 938614, 2.02.56

Метилтриметилолметан $CH_3—C—(CH_2OH)_3$ (пентаглицерин) получают конденсацией 1-метил-2-этилакролеина с соответствующим кол-вом CH_2O, упариванием реакционной смеси, кристаллизацией и обезвоживанием влажного продукта. 1 моль 1-метил-2-этилакролеина конденсируют с 6 молями CH_2O при нагревании в водн. р-ре в присутствии щел. средств, напр. NaOH, соды, CaO, после чего разб. р-р с предварительным подкислением или без него сгущают и выкристаллизовывают из р-ра метилтриметилолметан, содержащий кристаллизационную воду, которую удаляют обезвоживанием и сушкой продукта; выход ~70—80%, т. пл. 199°. В. Уфимцев

69795 П. **Производство оксиацетиленовых соединений** (Fabrication de composés hydroxyacétyléniques) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1081283, 17.12.54. [Chimie et industre, 1955, 74, № 6, 1205—1206 (франц.)]

Указанные в-ва получают взаимодействием C_2H_2 (при т-ре между 60 и 120° и давлении C_2H_2 предпочтительно между 10 и 30 *ат*) с кетоном в присутствии анионитной смолы гидроокиси четвертичного аммониевого основания. Я. Кантор

69796 П. **Способ получения ненасыщенных эфиров. Хоглин, Херш** (Process for making unsaturated ethers. Hoaglin Raymond I., Hirsh Donald H.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 515101, 26.07.55

1-Алкениловые эфиры получают пропусканием газовой смеси из алкенилового эфира первичного насыщ. алифатич. одноатомного спирта, содержащего только атомы C, H и O (или соответствующего диалкилацеталя ацетальдегида) вместе с насыщ. алифатич. монооксисоединением с 6—12 атомами C, отличающимися от вышеуказанного спирта и содержащим атомы C, H и O и спиртовую оксигруппу, связанную с атомом C, в свою очередь связанным не больше чем с 2 другими атомами C, при 250—450° над катализатором, после чего выделяют полученный 1-алкениловый эфир указанного монооксисоединения. В качестве катализаторов применяют: пористые глины, Ni, Ag, Pd, Pt, Th, Al, синюю окись W, окись Mn, фуллерову землю, обожженную кирпичную глину, силикагель, асбест, полевой шпат, цеолиты, природные и искусств. алюмосиликаты и диатомовые земли, дающие щел. водн. вытяжку. В частности, указано: а) получение виниловых эфиров пропусканием газообразной смеси диалкилацеталя ацетальдегида с первичным насыщ. алифатич. одноатомным спиртом, содержащим не больше 4 атомов C; вместе с насыщ. алифатич. монооксисоединением; и б) 1,3-диметилбутилвинилового эфира пропусканием над катализатором из диатомовой земли при 250—350° газообразной смеси винилэтилового эфира и 4-метилпентанола-2. В. Уфимцев

69797 П. **Способ получения альдегидов. Хаген, Хейбер** (Verfahren zur Herstellung von Aldehyden. Hagen Werner, Häuber Hans) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 932124, 25.08.55

Способ касается получения мономерных альдегидов методом оксо-синтеза, проводимым таким образом, что применяют циркулирующий синтез-газ с содержанием CO, значительно превышающим содержание H_2, а потребный для р-ции H_2 вводят в систему в виде свежего газа из почти равных кол-в CO и H_2. В частности, процесс ведут таким образом, чтобы содержание H_2 в циркулирующем синтез-газе было < 40% (предпочтительно < 20%) по отношению к CO, а кол-во цирку-

лирующего синтез-газа превышало в 2—5 раз кол-во вводимого свежего газа. В этих условиях значительно повышается выход альдегидов и понижается гидрирование олефина. В качестве катализаторов предпочтительны газообразные карбонильные соединения Со, которые вводят вместе со свежим газом, но применимы и твердые Со-катализаторы и р-ры Со-солей. Так, в снабженную паровой рубашкой трубу высокого давления длиной 5 *м* и диам. 120 *мм*, имеющую внешний обогрев паром с т-рой 180°, вводят ежечасно через газовое смесительное сопло: 1) 22,6 *кг* жидкой смеси из 84% C_3H_6 и 16% C_3H_8; 2) 16,3 *м*³ смеси 57% СО и 43% H_2 + 2 *г/м*³ Со в виде $Co(CO)_4H$ (свежий газ), сжатый до 250 *ат* и нагретый до 160°; 3) 70 *м*³ смеси 69% СО, 11% H_2 и 20% инертного газа, напр. C_3H_8, CH_4 или N_2 (циркулирующий синтез-газ), также сжатой до 250 *ат* и нагретой до 160°. По выходе из нижней части трубы реакционная смесь поступает в необогреваемый отстойник, в котором отделяются жидкие C_3-альдегиды. Таким образом, из введенных в систему 19 *кг* C_3H_6 в р-цию вступают 18,1 *кг* (95,4%), давая 22 *кг* жидкого продукта, на ~90% состоящего из *н*- и *изо*-C_3H_7CHO. При этом лишь 0,3 *кг* (1,7%) C_3H_6 превращаются в C_3H_8, который вместе с 0,6 *кг* непрореагировавшего C_3H_6 находятся в растворенном виде в альдегидной смеси. При повышении содержания СО в циркулирующем синтез-газе до 11-кратного по отношению к H_2 гидрирование C_3H_6 понижается на 0,4%. Я. Кантор

69798 П. Каталитическое гидрирование альдегидов, полученных оксо-синтезом. Смит (Catalytic hydrogenation of oxo aldehydes. Smith Warren M.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2713073, 12.07.55

В способ получения спиртов р-цией олефинов с СО и H_2 и дальнейшего гидрирования полученного оксо-продукта, вводится усовершенствование, состоящее в присутствии катализатора из активированного угля с нанесенным на него меньшим кол-вом Мо-сульфида, промотированного меньшим кол-вом Р (по отношению к Мо-сульфиду). Этот катализатор готовят пропиткой шариков из активированного угля р-ром NH_4-молибдата, содержащим P_2O_5, сушкой пропитанных шариков и сульфидированием высушенного продукта в струе газообразного сульфидирующего средства при ~370° и давл. ~210 *атм*. Приведена схема технологич. процесса. В. Уфимцев

69799 П. Концентрирование растворов формальдегида. Мак-Лейн (Concentration of formaldehyde solutions. McLean Alexander F.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 505529, 31.08.54

Водные р-ры CH_2O с конц-ей выше 9% концентрируют испарением р-ра, быстрой конденсацией части паров (не больше ~85%) при давлении ниже атмосферного, удалением несконденсировавшейся части паров и последующей конденсацией их с образованием водн. р-ра CH_2O с конц-ией выше, чем в исходном р-ре. Испаряют 9,8%-ный р-р CH_2O, конденсируют ~77,4% паров при давлении ~125 *мм* рт. ст., конденсацией остатка паров получают 27,1%-ный р-р CH_2O. Аналогично, из 10,4%-ного р-ра CH_2O конденсацией ~58% паров при 312 *мм* рт. ст. получают 17,1%-ный р-р CH_2O, а из 19,2%-ного р-ра CH_2O конденсацией ~73,2% паров при 125 *мм* рт. ст. получают 43,3%-ный р-р CH_2O. В. Уфимцев

69800 П. Способ получения кетонов. Мекорни, Гертнер (Method for producing ketones. Mecorney John W., Gaertner George W.) [Shell Development Co.]. Канадск. пат. 510556, 1.03.55

Высшие кетоны получают р-цией алифатич. насыщ. вторичных спиртов с алифатич. насыщ. кетонами в паровой фазе, в присутствии алюмомедного катализатора, при максим. т-ре 240—300° и давл. 12—28 *ат*. В частности, указано: а) пропускание в паровой фазе смеси этих спиртов и кетонов непрерывным путем через реактор, содержащий катализатор, состоящий в основном из глинозема, 2—20% Cu и не больше 30% окислов Zn, Mn, Fe, Ca и Mg; причем активность катализатора поддерживают на сравнительно высоком уровне в течение длительного периода непрерывного процесса пропусканием вводимой смеси при указанных выше условиях т-ры и давления; б) применение в качестве исходного сырья алифатич. насыщ. вторичных спиртов с 3—7 атомами С и алифатич. насыщ. кетонов с 3—7 атомами С и указанного катализатора; этот катализатор готовят пропиткой глинозема р-ром Zn-соли, обжигом для превращения в ZnO, а затем пропиткой р-ром Cu-соли и последующим обжигом для превращения в CuO, после чего CuO восстанавливают до металлич. Cu, поддерживая максим. т-ру катализатора в пределах 240—300°; в) применение в качестве исходного сырья смеси, содержащей метилэтилкетон и вторичный бутиловый спирт; эту смесь непрерывно вводят в реактор с объемной скоростью 0,5—8 в час. В. Уфимцев

69801 П. Способ получения оксидикетонов. Окано, Мотидзуки, Като (ヒドロキシジケトンの製造法. 岡野茂, 望月雅郎, 加藤武明), [住友化學工業株式會社, Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5074, 23.07.55

Метилглиоксаль (I) вводят в р-цию с солями β-кетокарбоновых к-т общей ф-лы RCH_2COCH_2COOH (R — алкил, алкенил или фурфурил) и $Na_2S_2O_4$ или Na_2SO_3, после чего выделяют полученные оксидикетоны общей ф-лы $RCH_2COCH_2CHOHCOCH_3$. Смесь 71 *г* 3-оксо-6-гептеновой к-ты (II) и 100 *мл* воды при охлаждении льдом нейтрализуют водн. р-ром диэтиламина, прибавляют 21 *г* $Na_2S_2O_4$ и по окончании р-ции приливают 200 *мл* C_6H_6. К этой смеси при размешивании в течение ~2 час. приливают 136 *г* 35%-ного водн. р-ра технич. **I**, нагревают ~2 час. при 36—40° и оставляют на ночь, реакционную массу насыщают NaCl, отделяют бензольный слой и удалением р-рителя при нагревании выделяют 64,7 *г* 3-окси-8-нонендиона-2,5 (III), выход 76%, т. кип. 83—88°/0,03 *мм*, $n^{28}D$ 1,4660, 42,5 *г* **III** подвергают циклизации обработкой водн. р-ром щелочи по обычному способу и получают 26,5 *г* 2-аллил-4-окси-3-метилциклопентенона-1, выход 70%, т. кип. 96—104°/0,06 *мм*, $n^{30}D$ 1,5106. Аналогично 39,5 *г* β-оксокаприловой к-ты дают 34 *г* 3-оксидекан-2,5-диона, выход 73%, т. кип. 85—90°/0,03 *мм*, $n^{28}D$ 1,4501; 91 *г* 4-фурфурил-3-оксомасляной к-ты дают 70,2 *г* фурфурилгексан-3-ол-2,5-диона, выход 67%, т. кип. 130—132°/0,07 *мм*, $n^{31}D$ 1,4930. В. Уфимцев

69802 П. Карбоксиалкилирование кетонов. Банкерт (Carboxyalkylation of ketonic compounds. Bankert Ralph A.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2705243, 29.03.55

Реакцией насыщ. алифатич. β-лактона в присутствии р-ра металла в спирт. р-рителе, в качестве катализатора, с дикарбонильным соединением общей ф-лы $(RCO)_2R'$ (где R — алкил или алкоксил; R′ — алкилиден, у которого по крайней мере 1 активный Н-атом связан с С-атомом, смежным с С-карбонильной группы) и последующим подкислением реакционной смеси получают в-во, у которого по крайней мере 1 активный Н-атом карбонильного соединения замещен на карбоксиалкильную группу. В. Уфимцев

69803 П. Винил-*трет*-оксикетоны. Уилдер, Герман (Vinyl T-Hydroxy ketones. Wilder Richard S., Herman Daniel F.) [Publicker Industries Inc.]. Канадск. пат. 511255, 22.03.55

Винил-*трет*-оксикетоны общей ф-лы $R(R')C(OH)$—$—OC—CH=CH_2$, у которых кето- и *трет*-оксигруппы находятся при 1 и 2 атомах С от винильной группы

соответственно (R и R′ — алкил, аралкил или арил или вместе с атомом C, содержащим оксигруппу, образуют циклоалифатич. кольцо), получают пиролизом N-дизамещ. амино-*трет*-оксикетонов общей ф-лы $R(R')C(OH)—CO—CH_2CH_2N(R^2)R^3$ (R^2 — алкил или арил; R^3 — алкил; или $R^2 + R^3$ вместе с атомом N замкнуты в морфолиновое или пиперидиновое кольцо) при т-ре практически $\leqslant 200°$ при пониженном давлении. В частности, указано получение 2-метил-пентен-4-ол-2-она-3 или 4-метилгексен-1-ол-4-она-3 пиролизом 4-метил-1-диэтиламинопентанол-4-она-3 или 4-метил-1-диэтиламиногексанол-4-она-3 соответственно. В. Уфимцев

69804 П. Синтез метилового эфира муравьиной кислоты из метилового спирта и окиси углерода. Хатано (メチルアルコールと一酸化炭素より蟻酸メチルエステルを合成する方法. 秦野拓也) [工業技術院長, Когё кудзюцу интё]. Японск. пат. 1272, 11.03.54

В реакционную трубу высотой 2 *м* и диам. 10 *см* вводят 1 *л* CH_3OH и в качестве катализатора 2% натрия, трубу нагревают до 70° и под давл. 100—200 *атм* через дырчатый стеклянный фильтр с нижней части трубы мелкими пузырьками пропускают окись углерода (80 *л* в 1 час). Метилмуравьиный эфир через клапан пониженного давления стекает из трубы в сепаратор, куда под давл. 2—10 *атм* в кол-ве 80 *л* в 1 час. пропускают CO. При 70° эфир испаряется и вместе с газом поступает в конденсатор, откуда получают 200 *г* конденсата в 1 час. Р-р метилового спирта, выделенный из эфира в сепараторе, поступает в отстойник, где из него выпадает осадок формиата и карбоната натрия, далее в жидкость добавляют CH_3OH и она снова поступает в реакционную трубу. В. Гужавин

69805 П. Способ перегруппировки О-ацетилацетоуксусного эфира в С-ацетилацетоуксусный эфир. Рёйсс (Verfahren zur Umlagerung von O-Acetylacetessigester in C-Acetylacetessigester. Reuss Fritz) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 926129, 7.04.55.

Перегруппировку чистого О-ацетилацетоуксусного эфира (I) или смешанного с С-ацетилацетоуксусным эфиром (II) в II проводят при помощи поташа в отсутствие р-рителя или суспендирующего средства (при т-ре $< 40°$, преимущественно при 30—35°). 1720 *г* смеси из 79,6% I и 20,4% II постепенно смешивают с 2070 *г* сухого поташа при $\leqslant 30°$, перемешивают еще 3 часа при 35° и оставляют лежать тонким слоем при 30—35° в течение ~15 час. Затвердевшую массу измельчают и растворяют в ~6 *л* воды, отделяют масляный слой, а водн. слой подкисляют до кислой р-ции на лакмус ~2,5 *л* разб. CH_3COOH. Выделившийся слой отделяют и перегонкой выделяют 777—955 *г* чистого II, конц-ия 92—93%, т. кип. 92—102°/12 *мм*. В. Уфимцев

69806 П. Способ нейтрализации и полного удаления солей перед перегонкой сырых высококипящих сложных эфиров. Джефтс (Method of neutralizing and completely removing salts before distilling crude high boiling esters. Jefts Albert W.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 510894, 15.03.55

Реакционную смесь, получаемую в результате непосредственной этерификации к-т спиртами и содержащую сырой эфир, кислотный катализатор, спирт и кислые примеси, обрабатывают водн. р-ром слабощел. соли щел. металла в кол-ве, достаточном лишь для нейтр-ции катализатора, после чего отгоняют низкокипящие продукты, в том числе спирт и воду, остаток вновь обрабатывают указанным р-ром щел. соли в кол-ве, достаточном для полной нейтр-ции остатка, отделяют образовавшиеся щел. соли от сырого эфира, последний высушивают, в частности в вакууме при повышенной т-ре, и удаляют из него следы солей. Так, реакционную смесь, полученную в результате этерификации аллилового спирта фталевым ангидридом в присутствии кислотного катализатора ($CH_3C_6H_4SO_3H$) и состоящую из сырого диаллилфталата, аллилового спирта, диаллилового эфира, катализатора и моноаллилфталата, обрабатывают указанным р-ром щел. соли (Na_2CO_3) сначала в кол-ве, достаточном для нейтр-ции катализатора, потом, после отгонки аллилового спирта, диаллилового эфира и воды при ~ 140°/100 *мм*, дополнительным кол-вом того же р-ра до полной нейтр-ции остаточной смеси, отделяют (центрифугированием) образовавшиеся щел. соли ($CH_3C_6H_4SO_3Na$ и $CH_2{=}CHCH_2OCOC_6H_4COONa$), сырой диаллилфталат высушивают (воздухом при 180°) и, после освобождения от следов солей (центрифугированием или фильтрованием), перегоняют в вакууме. Я. Кантор

69807 П. Способ получения формиата или ацетата алюминия в твердом виде. Цизе (Verfahren zur Herstellung von Aluminiumformiat oder-acetat in fester Form. Ziese Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 922230, 10.01.55

Конц. водн. р-ры $AlCl_3$ обрабатывают щел. формиатом или конц. водн. р-ры основного $AlCl_3$, вводят в р-цию с одной HCOOH или смесью HCOOH или CH_3COOH и щел. формиата или ацетата с последующим отделением полученной Al-соли кристаллизацией или осторожным высушиванием в случае $(HCOO)_3Al$ и осторожным лишь высушиванием в случае $(CH_3COO)_3Al$. Исходными р-рами могут служить легко доступные р-ры глинозема или боксита в HCl (к-те). В случае р-ров, содержащих Fe^{2+}, достаточно промывать кристаллы $(HCOO)_3Al$ или $(CH_3COO)_3Al$ водой, разб. HCOOH или совместным с водой органич. р-рителем и высушивать; в случае р-ров, содержащих Fe^{3+}, необходима повторная перекристаллизация полученной Al-соли из воды или разб. HCOOH или CH_3COOH для получения чистой или бедной железом Al-соли. Так, 500 *г* горячего р-ра $AlCl_3$, содержащего 133,4 *г* $AlCl_3$ и 4,25 *г* $FeCl_2$ и полученного растворением чистой глины в HCl (к-те), обрабатывают 210 *г* HCOONa. При охлаждении р-р застывает в кристаллич. кашицу, которую отсасывают и отмывают 30%-ной HCOOH от NaCl и остатков маточного р-ра и высушивают. Проба полученного $(HCOO)_3Al$ (после растворения 0,3 *г* его в 15 *мл* воды, добавления разб. HCl и окисления Fe^{2+} небольшим кол-вом Br в Fe^{3+}) дает с 10%-ным р-ром $K_4Fe(CN)_6$ слабое синее окрашивание, тогда как 0,3 *мл* маточного р-ра, обработанного таким же образом, дает сильный осадок берлинской лазури. Я. К.

69808 П. Получение уксусной кислоты из метилового спирта. Томас, Стотхард, Олкок (Production of acetic acid from methanol. Thomas Edward Boaden, Stothard Thomas Hall, Alcock Edmund Harry) [British Celanese Ltd]. Пат. США 2727064, 13.12.55

Непрерывный процесс состоит в р-ции CO с CH_3OH в паровой фазе в присутствии активированного угля, пропитанного NiJ_2, в качестве катализатора. CO пропускают через последовательно расположенные зоны с катализатором, поддерживая пригодную скорость введения его в реактор и периодически меняя направление тока реагентов. CH_3OH вводят так, что он проходит мимо 1-й и последней зоны с активированным углем в направлении тока реагентов, поддерживая т-ру выше т-ры конденсации CH_3COOH, но ниже т-ры р-ции так, что CH_3OH абсорбирует Ni из уходящих паров без конденсации CH_3COOH, а при изменении направления потока отдает Ni входящему газу. В. У.

69809 П. Метод производства уксусной кислоты и метанола из метилового эфира уксусной кислоты. Накао, Кавамити, Тэсима, Мацуда (酢酸メチルエステルより酢酸及メタノールを製造する方法.

中尾新大, 川道計太郎, 手島達郎, 松田彥松 [日本カーバイド工業株式會社, Нихон кабайдо когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1273, 11.03.54

Метилацетат (I), образующийся в качестве побочного продукта при получении поливинилового спирта для произ-ва винилона, гидролизом превращают в CH_3COOH (II) и CH_3OH (III). В качестве катализатора вместо неорганич. к-т предлагается использовать сульфоновые катиониты, что удешевляет произ-во, предохраняет аппаратуру и делает процесс непрерывным. 15 *кг* метилацетата, 20 *кг* воды нагревают отдельно до 130° под давл. 8 *атм*, сливают вместе и при той же т-ре пропускают через колонну с 2 *л* сульфоновых катионообменных смол, затем охлаждают, понижают давление до атмосферного и получают **II** 7,3 *кг*, воды 17,8 *кг*, **III** 3,9 *кг*, **I** $< 6{,}0$ *кг*. Оставшийся метилацетат снова может быть использован в р-ции. В. Гужавин

69810 П. Способ получения безводных карбоновых кислот, в частности уксусной кислоты в смеси с ее ангидридом или эфирами. Фридерих (Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure im Gemisch mit deren Anhydrid oder ihren Estern. Friederich Herbert) [Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 921938, 7.01.55

Насыщенные спирты, в частности CH_3OH (**I**), подвергают при 150—200° и давл. 400—800 *ат* действию CO, которая может содержать до 80% H_2. Связывание находящейся в реакционной смеси воды осуществляется прибавлением к спирту 20—100% соответствующего простого или сложного эфира. В качестве катализаторов рекомендованы галогениды карбонил-образующих металлов, особенно их комплексные ониевые, напр. третичные или четвертичные аммониевые, фосфониевые, арсониевые и стибониевые соединения (кол-во катализатора 0,2—2% от веса исходного в-ва, считая на Co или Ni). Р-рителем может служить CH_3COOH (**II**), $(CH_3CO)_2O$ (**III**), а также диметилацетамид или N-метилпирролидон (**IV**). Действием смеси 95 об.% CO и 5 об.% H_2 на смесь из 200 ч. **I**, 100 ч. $(CH_3)_2O$ (**V**), 9 ч. $(CH_3COO)_2Co$ и 25 ч. $(C_2H_5)_4NJ$ (**VI**) при 185° и 700 *ат* получают за 20 час. 48 ч. CH_3COOCH_3 (**VII**), 410 ч. лед. **II** и 59 ч. **III**. Аналогично смесь 150 ч. **IV**, 150 ч. **I** 30 ч. **V**, 10 ч. $CoBr_2$, 10 ч. **VI** и 31 ч. трифенилбутилфосфоний бромида при 190° и 700 *ат* дает за 19 час. 16 ч. **VII** и 304 ч. лед. **II**. Если исходить из 150 ч. **I**, 150 ч. **VII**, 10 ч. NiJ_2 и 5 ч. C_2H_5J получают за 24 часа 218 ч. лед. **II** и 135 ч. **III**, а из 150 ч. **I**, 100 ч. **V**, 75 ч. **VII**, 8 ч. H_2O и 33 ч. *бис*-(тетраэтиламмоний)-кобальт-дибромид-дийодида за 17 час. получают 353 ч. лед. **II** и 119 ч. **III**. К. Хайкина

69811 П. Получение аконитовой кислоты. Кранстон (Manufacture of aconitic acid. Cranston Hoy A.) [Daniel F. Kelly]. Пат. США 2727066, 13.12.55

Смесь, содержащую 2,25 молей моносульфокислоты метана, этана или *н*-пропана, 0,5—1 моля лимонной к-ты и 1—1,5 моля воды на каждый моль лимонной к-ты, нагревают до образования гомогенного р-ра, а затем в течение не больше 24 час. поддерживают т-ру выше указанной, но ниже 120°, до окончания выделения кристаллич. аконитовой к-ты, после чего выделяют ее из реакционной смеси. В. Уфимцев

69812 П. Сложные гликолевые эфиры двуосновных кислот. Смит (Dibasic acid esters of glycols. Smith Paul V., Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2703811, 8.03.55

Патентуется соединение, имеющее строение: R′OOCR″COOR‴OOCR″COOR′, где R″ представляет собой прямые углеводородные цепи с содержанием до 8 атомов C каждый, R′ — разветвленная алифатич. углеводородная цепь, содержащая 4—20 атомов C каждая, при этом по крайней мере одна из упомянутых групп содержит по меньшей мере один атом кислорода и серы в эфирной связи, R‴ — радикал, имеющий строение $-(CH_2CH_2O)_n-$, при этом $n =$ от 1 до 26. Заместители подбираются таким образом, чтобы мол. вес по крайней мере равнялся 300. М. Лимоник

69813 П. Способ получения алифатических комплексообразующих диамино-N,N′-тетрауксусных кислот (Verfahren zur Herstellung einer aliphatischen komplexbildenden Diamino-N,N′-tetraessigsäure) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 294554, 294555, 1.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10850 (нем.)]

Этиленгликоль-*бис*-(β-аминоэтиловый эфир)-N,N,N′-N′-тетрауксусная к-та в кристаллич. виде получается р-цией этиленгликоль-*бис*-(β-аминоэтилового эфира) и хлоруксусной к-ты в NaOH. Аналогично получается β,β′-диаминодиэтилсульфид- N,N,N′,N′-тетрауксусная к-та в виде белого порошка. Эти соединения употребляются как вспомогательные в-ва в текстильной пром-сти. П. Ч.

69814 П. Способ получения двуосновных карбоновых кислот, содержащих тиомочевинные группы. Мюнх (Verfahren zur Herstellung von Thioharnstoffgruppen enthaltenden Dicarbonsäuren. Münch Werner) [Thüringisches Kunstfaserwerk «Wilhelm Pieck» Schwarza VEB]. Пат. ГДР 8370, 13.10.54

Для получения двуосновных карбоновых к-т общей ф-лы $HOOCRNHCSNH(R'NHCSNH)_n R''COOH$, содержащих одну или несколько тиомочевинных групп (R, R′ и R″ могут быть циклоалифатич., ароматич. или гетероциклич. остатками или остатками алифатич. цепи, разделенными между собой одним или несколькими атомами O, S и Se или NH-группами, а n — 0 или целое число), вводят в р-цию в щел. среде или в органич. р-рителе аминокислоты общей ф-лы $HOOC-R-NH_2$ с карбоновыми к-тами, содержащими родановые и сульфоэтановые группы или соли дитиокарбаминкарбоновой к-ты. В качестве аминокарбоновых к-т могут быть применены: аминоуксусная и другие алифатич. аминокислоты или аминокислоты других классов. В качестве карбоновых к-т с активными S-содержащими группами: родануксусная, изосульфоцианэтилентиомочевинопропионовая и другие к-ты, содержащие подобные активные группы. 2,5 моля K-соли гликоля в спирт. р-ре вводят в р-цию с 1 молем CS_2 и получают дитиоркабаминовокислый гликоколь. Спирт отгоняют, причем происходит сильное выделение H_2S. Затем нагревают еще 2 часа на водяной бане и из остатка выделяют подкислением симметричную тиомочевинодиуксусную к-ту. О. С.

69815 П. Получение четвертичных аминов из третичных аминов и β-лактонов. Фидорек (Preparation of quaternary amines from tertiary amines and beta-lactones. Fiedorek Fred T.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канадск. пат. 517154, 4.10.55

При взаимодействии насыщ. алифатич. β-лактонов общей ф-лы $\overline{(R)_2C-C(R)_2-COO}$ (R — H или низший алкил) с третичными аминами (**I**) в жидкой фазе происходит р-ция присоединения с образованием четвертичного амина, в котором β-углеродный атом β-лактона образует связь с атомом N **I**. В частности, приведены: а) р-ция β-пропиолактона (**II**) с **I** общей ф-лы $N(R^1)(R^2)R^3$ [R^1, R^2 и R^3 — алкилы] при т-ре от −30° до 100° с образованием четвертичного амина общей ф-лы $R^1(R^2)(R^3)\overset{+}{N}-CH_2-CH_2-COO^-$; б) проведение в условиях, указанных в предыдущем пункте, р-ции **II** с **I**, содержащим, по крайней мере, один оксиалкильный остаток, связанный с атомом N аминогруппы; и в) проведение р-ции **I** с метилдиэтаноламином с образованием бетаина 2-оксиэтилового эфира β-[ди-(2-окси-

этил)-амино]-пропионовой к-ты ф-лы $(HOCH_2CH_2)_2\overset{+}{N}(CH_3)-CH_2-CH_2-COO^-$. В. Уфимцев

69816 П. Выделение диэтаноламина и солей. Полсен, Холцкло, Мак-Намара (Recovery of diethanolamine and salts. Paulsen Henry C., Holtzclaw John B., McNamara Thomas P.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2701750, 8.02.55

Для удаления H_2S и органич. к-т содержащие их газы пропускают через р-р этаноламина (I), причем H_2S и органич. к-ты задерживаются р-ром I. Полученный р-р I перегоняют с паром; при этом H_2S выделяется из р-ра. Отделяют по крайней мере часть перегнанного р-ра и обрабатывают ее щел. р-ром, напр. KOH или NaOH ($\sim$5—30 вес. %), для связывания в виде солей в основном всех органич. к-т и для регенерации почти всего I; удаляют 80—95% воды и обезвоженную массу обрабатывают $\sim$0,5—3 объемами спирта (<6 атомов C) для избирательного растворения I. Отделяют соль от спирто-этаноламинового р-ра и перегоняют последний для отделения спирта от I. О. С.

69817 П. Получение нитрилов. Диксон (Preparation of nitriles. Dixon James K.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 517087, 4.10.55

В способ получения нитрилов нагреванием C_6H_6, галоидбензолов, алкилароматич. производных и алифатич. нитрилов, содержащих способный к замещению атом H, с ClCN или BrCN при т-ре $\geqslant$525° вводится улучшение, заключающееся во введении в реакционную массу перегретых инертных паров, благодаря чему т-ра реакционной массы поднимается с 525 до 800°. В частности, приведены: а) получение фенилацетонитрила р-цией толуола с ClCN и получение малононитрила р-цией ацетонитрила с ClCN, которые проводят, по крайней мере, частично с подогревом при помощи перегретого водяного пара; и б) применение при 1-й р-ции ClCN в избытке над стехиометрич. кол-вом по отношению к толуолу; получаемую при этом смесь фенилацетонитрила и фенилмалононитрила разделяют фракционной перегонкой. В. Уфимцев

69818 П. Способ получения цианистоводородной кислоты. Клейн (Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff. Klein Hans). [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ, 931590, 11.08.55

Предложен способ получения HCN с высокими выходами (97% и более на прореагировавший NH_3) из NH_3 и CO в присутствии окисножелезных катализаторов. Объемное соотношение $NH_3 : CO = 1 : 8—12$. Катализаторы получают пропиткой тел с развитой поверхностью, напр. активной Al_2O_3, обожженного кирпича, клинкера или легкого шамота, р-ром Fe-соли с последующим осаждением окиси железа щелочью; в случае применения р-ров Fe-солей, анионы которых разлагаются при нагревании, напр. $Fe(NO_3)_3$ или $(HCOO)_3Fe$, достаточно пропитанное тело подвергать нагреву. Весьма активные катализаторы получают обработкой носителя NH_3-газом с последующей пропиткой р-ром Fe-соли. Можно также прессовать окись железа в пористые формованные тела. Продолжительность действия катализаторов — несколько месяцев. Отработанные катализаторы легко регенерируют окислением их воздухом, предпочтительно воздухом, разб. индифферентным газом или водяным паром. Целесообразно исходную смесь предварительно нагревать. Для облицовки внутренних стенок реактора предпочтительны кварц или фарфор, но применимы также Fe_2O_3-содержащие глины и алюмосиликаты, напр. шамоты, а также термостойкие Fe-сплавы, напр. хромовые стали. Р-ция хорошо протекает при т-ре несколько выше 450°; редко требуется т-ра > 560°. Так, 630 *г* активной Al_2O_3 величиной зерна 3—5 *мм* погружают в р-р 50 *г* кристаллич. $Fe(NO_3)_3$ в 1 *л* воды и после слива избыточного р-ра массу высушивают на огне в открытой чашке при непрерывном перемешивании. 29 *г* этой массы обрабатывают при 480° в кварцевой трубке внутреннего диам. 12 *мм* смесью 20 *л* N_2 + 10 *л* CO в 1 час, в результате чего нитрат переходит в Fe_2O_3. После этого через трубку пропускают смесь 1,59 *л* NH_3 + 13 *л* CO в 1 час при 485°. Выход HCN составляет 0,362 *г/час*, что соответствует 99—100% на прореагировавший NH_3; при 540° выход HCN составляет 1,07 *г/час* или $\sim$98% на прореагировавший NH_3. После 3-месячной работы катализатора активность его остается неизменной. Я. Кантор

69819 П. Получение β-амино- или β-алкиламиноадипонитрила. Такаги, Итикава (βアミノ又はβアルキルアミノーアヂポニトリルの製造方法◦高木銕一，市川公) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5773, 18.08.55

Процесс получения сводится к р-ции между 1,4-дицианобутеном-(1) или-(2) и аммиаком или первич. алкиламинами. Р-ция может быть проведена в спиртовых р-рах (метанол, этанол и т. д.), что ограничивает возникновение побочных р-ций и образование побочных продуктов; последние окрашивают получаемый продукт и делают его нестойким, поэтому рекомендуется поддерживать т-ру до 30°. Если вместо NH_3 проводить р-цию с первич. алкиламином, то полученный β-алкиламиноадипонитрил при повышении т-ры легко полимеризуется и получение его в чистом виде с помощью дистилляции затруднительно, поэтому, применяя гидролиз, получают β-алкиламиноадипиновую к-ту. Патентуемые соединения могут быть получены в промышленных масштабах и использованы как промежуточные продукты в фармацевтич. пром-сти или в произ-ве искусств. волокна. 1,4-Дицианобутен-(2) 10,6 *г*, конц. аммиачную воду (28%) 70 *мл*, 95%-ный этиловый спирт 20 *мл* помещают в плотно закрытый сосуд и, покачивая в течение 2 час., полностью растворяют 1,4-дицианобутен. После 1—2-дневного стояния при обычной т-ре фракционируют в вакууме при низкой т-ре и оставшееся маслянистое в-во дистиллируют при пониженном давлении; при этом получают 6,5 *г* β-аминоадипонитрила — бесцветные кристаллы с т. кип. 157°/1 *мм*, $n^{14}D$ 1,4739, d^{14} 1,0457; кислый тартрат, т. пл. 144°; 1,4-дицианобутен-(1) 10,6 *г* 30%-ного водн. р-ра метиламина 70 *мл*, 95%-ного метанола 20 *мл* обрабатывают в описанных условиях. Затем при низкой т-ре с помощью фракционирования удаляют водн. р-р метиламина и получают маслянистое в-во, полимеризующееся при повышении т-ры даже под давл. 1 *мм* рт. ст.; поэтому его гидролизуют с помощью водн. р-ра $Ba(OH)_2$, нейтрализуют H_2SO_4, отфильтровывают $BaSO_4$, концентрируют фильтрат и получают кристаллич. в-во. Его перекристаллизовывают из воды и получают 2,5 *г* β-метиламиноадипиновой кислоты. В. Гужавин

69820 П. Способ обработки реакционных продуктов, образующихся при получении нитрила акриловой кислоты из ацетилена и синильной кислоты. Келлер, Кейснер, Мюнстер, Пфафф (Verfahren zur Aufarbeitung der bei der Herstellung von Acrylsäurenitril aus Acetylen und Blausäure anfallenden Reaktionsprodukte. Keller Rudolf, Keyssner Ernst, Münster Alfred, Pfaff Peter) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 928229, 26.05.55

Реакционная смесь, образующаяся при р-ции $CH\equiv CH$ (I) с HCN под действием водн. р-ра Cu_2Cl_2, выходящая из реакционной колонны (РК) с т-рой 75—95° и состоящая из 580 ч. в 1 час I, 240 ч. в 1 час акрилонитрила (II), 360 ч. в 1 час воды, 40—50 ч.

в 1 час побочных продуктов р-ции и небольшого кол-ва N_2, поступает в холодильник (ХЛ), где орошается 4000 ч. в 1 час воды (35—40°). Введением острого пара в нижнюю часть ХЛ поднимают т-ру выходящей из него жидкости до 95—100°. Часть этой жидкости (360 ч. в 1 час), свободной от **II**, выводят из циркуляции, а основное ее кол-во (4000 ч. в час), после охлаждения до 20—30° подают в верхнюю часть промывной колонны (ПК). Смесь газов из ХЛ поступает в экстрактор (Э), где промывается встречным потоком **II** (2500 ч. в 1 час). Т-ра в верхней части Э ~ 8°. Выходящую из Э смесь (580 ч. в 1 час **I**, 60 ч. в 1 час **II**) подают в нижнюю часть ПК, где промывают ее охлажд. р-ром, поступающим из ХЛ. Вытекающая из ПК жидкость нагревается в теплообменнике до 35—40° и снова поступает в ХЛ, а выходящий из верхней части ПК газ (**I**) возвращается в р-цию. Выделенный в Э **II**, содержащий еще подобные продукты р-ции, очищают отгонкой легко кипящих в-в (**I**, ацетальдегид, моновинилацетилен и небольшое кол-во воды) и дистилляцией в вакууме. В качестве органич. экстрагирующего в-ва кроме **II** могут быть применены и др., напр. бутанол или другие одно- или многовалентные спирты, а также несмешивающиеся с водой в-ва, такие, как толуол, ксилол, тетрагидронафталин. В этом случае для ХЛ и ПК должны быть применены вместо воды высшие одноатомные спирты. Приведены аналогич. примеры, где в качестве циркулирующей жидкости применена вода, а в качестве экстрагирующего в-ва — амиловый спирт и соответственно керосиновая фракция с т. кип. 180—225° и толуол. Приведена аппаратурная схема. А. Евдокимов-Скопинский

69821 П. Способ получения алюминийтриалкилов. **Циглер, Цозель** (Verfahren zur Herstellung von Aluminiumtrialkylen. Ziegler Dr. E. h. Karl, Zosef Kurt). Пат. ФРГ 916167, 5.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 21, 4933 (нем.)]

Вещества общей ф-лы AlX_2V (X — алкил, V — галоид) нагревают при ⩽180° с тонкоизмельченным Mg или Mg-сплавом. Особенно рекомендуется применение Mg-Al-сплавов состава от Al_2Mg_3 до $AlMg_2$. 100 ч. этилалюминийсесквихлорида нагревают в атмосфере N_2 и постепенно смешивают с 20 ч. тонкой Mg-стружки, причем т-ра должна подниматься не выше 180°, затем нагревают при 160°, пока проба р-ра, осветленная центрифугированием после разложения водой и HNO_3, не будет оставаться прозрачной при приливании р-ра $AgNO_3$; перегонкой в вакууме выделяют $Al(C_2H_5)_3$, выход 80—90%. В. Уфимцев

69822 П. Получение метилоловянной кислоты. **Эберли, Бест** (Preparation of methylstannic acid. Eberly Kenneth C., Best Chris E.) [Firestone Tire and Rubber Co.]. Канад. пат. 516937, 27.09.55

Водный р-р станнита щел. металла (Na_2SnO_2), содержащий избыток в 0,5—2.5 молей (в частности 1,5 молей) едкой щелочи (NaOH) на 1 моль станнита, обрабатывают жидким CH_3Cl при 0—85° с доведением pH р-ра до ⩽3,5 и осаждают метилоловянную к-ту повышением pH р-ра до 5—7 (5,5—6,0). Я. Кантор

69823 П. Способ получения продуктов конденсации, содержащих азот, серу и хлор. Граф (Verfahren zur Herstellung von Stickstoff, Schwefel und Chlor enthaltenden Kondensationsprodukten. Graf Roderich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning.]. Пат. ФРГ 931225, 4.08.55

Эти продукты получают конденсацией хлорангидрида N-карбонилсульфаминовой к-ты (**I**) ф-лы $OC{=}N{-}SO_2Cl$ при т-ре ниже 100° с в-вами, содержащими не меньше одной карбоксильной группы. К 142 ч. **I** приливают 60 ч. CH_3COOH, при происходящем подъеме т-ры (при ~40°) происходит отщепление CO_2, охлаждением удерживают т-ру при 90—100°, после чего получают хлорангидрид N-ацетилсульфаминовой к-ты, т. пл. 98—99°. Аналогично из 142 ч. **I** и 200 ч. лауриновой к-ты получают хлорангидрид N-лауроилсульфаминовой к-ты, т. пл. 81—82°; из 14,6 ч. адипиновой к-ты и 120 ч. **I** — дихлорангидрид N,N′-адипилдисульфаминовой к-ты ф-лы $(CH_2CH_2CONHSO_2Cl)_2$, т. пл. 115° (разл.). К 122 ч. C_6H_5COOH приливают 142 ч. **I**, после повышения т-ры до 50° приливают 120 ч. C_6H_6 и кипятят при 80° до окончания выделения CO_2, отгонкой р-рителя выделяют хлорангидрид N-бензоилсульфаминовой к-ты, т. пл. 112—113° (разл., нагревание быстрое, из бзл.). Аналогично из 100 ч. β-диметилакриловой к-ты в 200 ч. эфира и 142 ч. **I** получают $(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}NH{-}SO_2Cl$, т. пл. 93—95°; из 148 ч. коричной к-ты и 500 *мл* эфира и 141,5 ч. **I** получают $C_6H_5CH{=}CH{-}CO{-}NH{-}SO_2Cl$, т. пл. 117—120° (разл.). Полученные в-ва очень реакционноспособны и могут применяться в качестве промежуточных продуктов для получения текстильных вспомогательных в-в, красителей, лекарственных в-в и средств для борьбы с вредителями. В. Уфимцев

69824 П. Способ и катализатор для получения сероуглерода реакцией углеводородов с парами серы. **Фолкинс, Миллер** (Process and catalysts for the production of carbon disulfide by reaction of hydrocarbons and sulfur vapor. Folkins Hillis O., Miller Elmer) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Канадск. пат. 507177, 9.11.54

Углеводородный газ, богатый метаном, вводят при 550—700° в р-цию с S в соотношении примерно стехиометрич. для образования CS_2 или с избытком до 15%. Р-цию ведут в присутствии циркониевого катализатора (К), содержащего 5 моль % ZrO_2 — геля на геле SiO_2. К готовят соосаждением кремниевой к-ты и ZrO_2 из р-ра, содержащего силикат и $ZrO(NO_3)_2$, и последующей активацией К нагревом с предохранением его от спекания. А. Б.

69825 П. Получение тиомочевины. Куртье (Preparation of thiourea. Courtier Armand J.) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Канад. пат. 506666, 19.10.54

Раствор цианамида в органич. р-рителе, не смешивающемся во всех отношениях с водой (напр., этилацетате), смешивают при т-ре < 70° с насыщ. водн. р-ром H_2S и водн. $(NH_4)_2S$. Насыщают 10 *л* продажного водн. р-ра NH_3 при 50° H_2S, добавляют р-р 12 *кг* цианамида в этилацетате (300 *г/л*) и пропускают H_2S с такой скоростью, чтобы не было потери газа, затем охлаждают массу и выделяют тиомочевину. А. Б.

69826 П. Способ получения органических сульфонатов и сульфатов. Баниэл (Procédé de préparation de sulfonates et sulfates organiques. Baniel A.) [Israel Mining Industries]. Франц. пат. 1071071, 24.08.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 3, 555 (франц.)]

Органические сульфонаты и сульфаты получают действием бисульфитов щел. металлов на соответствующие гидроперекиси в водн. р-ре. Ю. В.

69827 П. Способ получения тиураммоносульфидов. **Робшоу** (Verfahren zur Herstellung von Thiurammonosulfiden. Robshaw Walter Arnold) [Monsanto Chemicals Ltd]. Пат. ФРГ 930635, 21.07.55

Соль (NH_4-, щел. металла или органич. N-основания) дитиокарбаминовой к-ты общей ф-лы $R^1R''NCSSH$ или $R'''NCSSH$ (где R^1 и R'' — H-атомы, алкилы одинаковые или различные замещ. или незамещ., или циклоалкилы, а R''' — гетероциклич. радикал, в гетероциклич. кольцо которого входит приведенный в ф-ле атом N) обрабатывают при 15—100° в водн. или водноспирт. среде водорастворимым окислителем — персульфатом, перборатом, перкарбонатом или перфосфа-

том NH_4 или щел. металла, кислым р-ром H_2O_2, азотистой к-той, галоидом, феррицианидом, гипохлоритом или гипобромитом — в присутствии NH_4CN или цианида щел. или щел.-зем. металла в кол-ве, соответствующем по меньшей мере равенству $(—SH)_2 + +MCN+O \rightarrow MCNS+H_2O+S <$, причем исходный дитиокарбамат может быть получен в процессе произ-ва тиураммоносульфида и немедленно переработан в последний. 0,25 моля $(CH_3)_2NH$ в виде 25%-ного водн. р-ра разбавляют 20 *мл* воды, к р-ру добавляют 0,25 моля NaOH в виде 30%-ного водн. р-ра и 0,25 моля CS_2 (образование диметилдитиокарбамата); затем добавляют р-р 7,5 *г* 95%-ного NaCN (24,4%-ный избыток) в 67 *мл* воды и р-р 31 *г* NH_4-персульфата в 124 *мл* воды (повышение т-ры до 50°) и отфильтровывают желтый кристаллич. осадок тетраметилтиураммоносульфида, который промывают и высушивают при 70°; выход 90% (теор.), т. пл. 108°. Аналогично получены дипентаметилентиураммоносульфид, т. пл. 97° (из воды), ди(этоксиэтилен)тиурам-моносульфид, т. пл. 123°. Я. Кантор

69828 П. Производные тетраэтилтиурамдисульфида. Халль, Гад (Tetraethylthiuram disulphide derivatives. Hald Jens, Gad Inger) [Ayerst, McKenna and Harrison, Ltd]. Канад. пат. 513886, 21.06.55

Псевдоморфную форму тетраэтилтиурамдисульфида (I) получают нагреванием до т-ры р-ции смеси кристаллич. I с тетрагалоидным углеродом (CBr_4 или CCl_4), причем образуется комплексное соединение, содержащее 2 моля их на 1 моль I, после чего полученный комплекс разлагают и выделяют псевдоморфную форму I. Указано нагревание 1 моля I с 2 молями тетрагалоидного углерода с образованием гомог. смеси и выделение при ее охлаждении указанного комплексного соединения. Приведены кристаллографич. схемы кристаллов I. В. Уфимцев

69829 П. Способ получения ксантогенатов металлов. Фишбак (Verfahren zur Herstellung von Metallxanthogenaten. Fischback Bryant C.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. ФРГ 936570, 15.12.55

Ксантогенаты металлов общей ф-лы $[RO—(C_mH_{2m}O)_n—C(S)S—]_pM$ (R — галоидированный арил; M — атом металла; *m* и *n* = 2 или 3; *p* — валентность металла) получают р-цией CS_2, гидроокиси металла и моноэфира галоидарилполиалкиленгликоля общей ф-лы $[RO—(C_mH_{2m}O)_n]H$, после чего водн. р-р полученного ксантогената можно обработать молярным избытком растворимой в воде соли щел.-зем. или тяжелого металла. При получении ксантогената применяют CS_2 и моноэфир в молярных кол-вах, отвечающих валентности металла в его гидроокиси; р-цию проводят при 20—40° или при т-ре кипения реакционной смеси. К смеси 244,6 *г* 4-хлорфеноксипропоксипропилового спирта, 62,3 *г* 90%-ного KOH в порошкообразной форме и 2500 *мл* безводн. эфира приливают 83,7 *г* CS_2 и размешивают ~ 3 часа при охлаждении обратного холодильника сухим льдом; фильтрованием выделяют 4-хлорфеноксипропоксипропилксантогенат K, т. пл. 162—175° (из ацетона). Аналогично получают следующие в-ва (в скобках приведены т. пл. в °C): 4-хлорфеноксипропоксипропилксантогенаты K (124—136) и Ca, 4-хлор-2-метилфеноксипропоксипропилксантогенаты K (172—178) и Na, 2,4-дихлорфеноксипропоксипропилксантогенаты K (140—143) и Na, 2-[2-(2,4-дихлорфенокси)-этокси]-этилксантогенаты K (167—169) и Na, 2-[2-(2,4,5-трихлорфенокси)-этокси]-этилксантогенат Na, 2-хлорфеноксипропоксипропилксантогенат Ca, 2-[(2(4-хлор-2-метилфенокси)-этокси]-этилксантогенат Na, 2,4-дибромфеноксиэтоксиэтилксантогенат Na, 4-бром-2-метилфеноксипропоксипропилксантогенат K, 2,4,5-трибромфеноксиэтоксиэтилксантогенат K и 2,4-дибромфеноксипропоксипропилксантогенат Na. Водн. р-р 1,25 моля $ZnCl_2$ приливают к водн. р-ру 2 молей 2,4-дихлорфеноксипропоксипропилксантогената K и испарением части воды выделяют соответствующий ксантогенат Zn в кристаллич. форме. Описан также общий метод получения исходных в-в (в скобках даны т. кип. в °C/ *мм*): 2-[2-(2,4-дихлорфенокси)-этокси]-этиловый спирт, 183/7; 2-[2-(2,4,5-трихлорфенокси)-этокси]-этиловый спирт, 160/0,3; 2-[2-(4-хлор-2-метилфенокси)-этокси]-этиловый спирт, 145—147/0,8; 2-хлорфеноксипропоксипропиловый спирт, 135/1; 4-хлорфеноксипропоксипропиловый спирт, 165—170/3; 2,4-дихлорфеноксипропоксипропиловый спирт, 140—145/0,5; 4-хлор-2-метилфеноксипропоксипропиловый спирт, 165—170/3; 4-хлорфеноксипропоксипропоксипропиловый спирт, 150—154/2. В. Уфимцев

69830 П. Органические соединения фосфора. Дай (Organic phosphorus compounds. Dye William T., Jr) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2703813, 8.03.55

Реакцией гексахлорбутадиена с $P[N(алкил)_2]_3$, у которого алкил содержит 1—4 атома C, получают соответствующий продукт присоединения. В. Уфимцев

69831 П. Способ переработки смесей, получаемых при окислении гидроароматических или алифатических соединений азотной кислотой до дикарбоновых кислот. Небе, Бём (Verfahren zur Aufarbeitung der bei der Oxydation hydroaromatischer oder aliphatischer Verbindungen mit Salpetersäure zu Dicarbonsäuren entstehenden Reaktionsgemische. Nebe Erich, Böhm Otto) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 920788 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 22, 5178 (нем.)]

Смеси дикарбоновых к-т, получаемые при окислении HNO_3 гидроароматич. или алифатич. в-в, перерабатывают следующим образом: после отделения продуктов, выпадающих при охлаждении и упаривании, жидкость упаривают досуха в вакууме, остаток нагревают при 100—200° до окончания отщепления окислов азота и полученную массу очищают кристаллизацией или перегонкой. Способ особенно пригоден для переработки продуктов окисления циклогексанола, представляющих смесь щавелевой, янтарной, глутаровой и адипиновой к-т. Непосредственной этерификацией этой смеси получают пластификатор или связующее для линолеума. В. Уфимцев

69832 П. 9-Оксодегидроабиетиновая кислота и ее эфиры. Ритчи (9-Oxo-dehydroabietic acid and esters. Ritchie Paul F.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2703796, 8.03.55

Эфиры 1,2,3,4,4a,9,10,10a-октагидро-7-изопропенил-1,4a-диметил-9-оксо-1-фенантренкарбоновой к-ты получают обработкой эфиров 14-окси-9-оксодегидроабиетиновой к-ты дегидратирующим средством при т-ре от —10 до +150°. В. Уфимцев

69833 П. (Триорганически-замещенный силил)-циклопентеноны. Соммер (Triorganosilylcyclopentenones. Sommer Leo H.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2698859, 4.01.55

Соединения общей ф-лы $R_3SiCH_2—C{=}C(CH_3)—CH_2—CH_2 \rightarrow CO$ (I) (R — насыщ. алифатич. алкил или одноядерный арил) получают по схеме: $R_3SiCH_2CH_2COCH_3 \rightarrow R_3SiCH_2CH_2COCH_2COOC_2H_5 \rightarrow R_3SiCH_2CH_2COCH(COOC_2H_5)CH_2COCH_3 \rightarrow$ I. В. У.

69834 П. Способ получения производных антрахинона (Verfahren zur Herstellung einer Anthrachinonverbindung) [CIBA A.-G.]. Швейц. пат. 298031—33, [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4943 (нем.)]

В доп. к швейц. пат. 295999 (РЖХим, 1956, 24776), из антрахинон-2-метилсульфона при нитровании

смесью HNO_3 и H_2SO_4 при 80—100° получают 1-нитроантрахинон-6- и 7-метилсульфоны. При кипячении 1-нитроантрахинон-6-метилсульфона с NaHS в воде получают 1-амино-6-меркаптоантрахинон. Из Na-соли последнего и CH_3J получают 1-амино-6-метилмеркаптоантрахинон, красно-коричневые кристаллы. Аналогично получают: 1-амино-7-меркаптоантрахинон, 1-амино-7-метилмеркаптоантрахинон, 1-нитроантрахинон-6-изопропилсульфон, и 1-аминоантрахинон-6-изопропилсульфон, красные иглы, т. пл. 218—220°. В. Уфимцев

69835 П. Получение α-аминоантрахинона. Мак-Шихи, Реймонд (Preparation of alpha-amino anthraquinone. McSheehy Justin A., Raimond William A.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 513244, 31.05.55

Улучшение в способе получения α-аминоантрахинона из α-антрахинонсульфоната состоит в приготовлении реакционной смеси из α-антрахинонсульфоната и 3—8% (5—6%-ного) NH_4OH в небольшом избытке над мол. эквивалентом, после чего проводят р-цию (в течение 8—15 час.) при размешивании (150—185°) и выделяют полученный α-аминоантрахинон. Указано также прибавление H_3BO_3 в кол-ве 0,25—0,33 от веса α-антрохинонсульфоната. В. Уфимцев

69836 П. Восстановление нафтостирилов алюмогидридом лития и получаемые продукты. Штолль, Петржилка, Ручман (Reduction of naphthostyrils with $LiAlH_2$ and products obtained thereby. Stoll Arthur, Petrzilka Theodor, Rutschmann Jung) [Sandoz A.-G.]. Канадск. пат. 517006. 27.09.55

Бенз-(*cd*)-индолины общей ф-лы (I, X=H_2) (один R или R′—H, другой H или пиперидиногруппа, или R + R′ вместе представляют кольцо 3-окси-N-метилпиперидина или 3-оксиметил-N-метилпиперидина) получают обработкой $LiAlH_4$ соответствующих нафтостирилов общей ф-лы (I, X = O; R и R′ в отдельности, как указано выше, или R + R′ вместе представляют сконденсированное кольцо 3-окси-N-метилпиперидина или 3-карбокси-N-метилпиперидина). При этой обработке CO-группа нафтостирила превращается в CH_2-группу. В частности, приведены: а) бенз-(*cd*)-индолин и б) в-во ф-лы (II). В. Уфимцев

69837 П. Способ получения аценафтилена. Бройх, Штейнлехнер (Verfahren zur Herstellung von Acenaphthylen. Broich Franz, Steinlechner Ernst) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 921989, 7.09.55

Смесь паров аценафтена (I) и инертного р-рителя, напр. 20%-ный р-р I в бзл., толуоле, ксилоле или изопропилбензоле пропускают при т-ре 600—650° над одним из обычных катализаторов дегидрирования или окисления, напр. состоящим из 69% ZnO, 17% Al_2O_3, 10% CaO и 4% K_2O или V_2O_5. Выходное отверстие печи находится под водой с т-рой 95°, причем присутствие в реакционной массе р-рителя предотвращает образование в аппаратуре пробок из кристаллич. I и образующегося аценафтилена и устраняет потери I с отходящими газами. Р-ритель регенерируют вакуум-отгонкой. Выход I 90—95%. Г. Челпанова

69838 П. Способ и устройство для получения моноалкилароматических углеводородов. Шмидт (Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung monoalkylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe. Schmidt Albert Wolfgang) [Krupp Kohlechemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 922164, 10.01.55

Моноалкилароматич. углеводороды (I) получают конденсацией галоидалкилов (II) с ароматич. углеводородами (III) в присутствии металлич. Al или Zn с непрерывной циркуляцией реакционной смеси и отводом продуктов р-ции. Соотношение III к II > 1, лучше от 5 до 20. Реакционную смесь подают в одну из труб реактора (состоящего из нескольких охлаждаемых труб), содержащую Al-стружки (предварительно обработанные $AlCl_3$); образуется два слоя, из которых один более тяжелый, содержащий $AlCl_3$-комплекс, выводят из реактора и подают в сборник, где далее разлагают водой для получения I. Легкий слой, содержащий растворимые в III продукты р-ции и неиспользованный II, вновь подают в реактор с добавкой необходимого кол-ва исходных II и III. Отдельные трубы реактора могут отключаться для очистки и наполнения Al. Смесь 100 ч. C_6H_6 и 10 ч. пропилхлорида (IV) подают при 16° и времени контакта 7 мин. в реактор. После разделения образующихся слоев и разложения комплекса получают 70% пропилбензола (V) на израсходованный IV. Расход Al составляет 6% на полученный V. В. Щекин

69839 П. Способ разделения смесей изомеров ксилола. Толбот (Verfahren zum Trennen von Gemischen aus Xylol-Isomeren. Talbot James L.) [California Research Corp.]. Пат. ФРГ 925948, 4.04.55

Способ основан на том, что ортоксилол и (или) параксилол образуют комплекс с HF и BF_3. Смесь эквимолекулярных кол-в BF_3 и жидкого ксилола, состоящего, в основном из орто- и (или) параксилола, вводят в тесный контакт с мол. избытком HF при т-ре от —45,5 до +49°. Смесь углеводородной фазы, богатой орто- и параксилолом и кислой фазы, состоящей из HF, BF_3 и метаксилола, разделяют, и кислую фазу перегоняют для отделения HF и BF_3 от метаксилола. Углеводородную фазу подвергают фракционированной перегонке для разделения пара- и ортоксилолов; фракцию, богатую параксилолом, охлаждают и выделяют из нее твердый параксилол. Приведены также другие приемы выделения параксилола, основанные на различной относительной стойкости указанных комплексов, а также подробные аппаратурные схемы с описанием процесса образования и разложения комплексов и разделения изомерных ксилолов. О. Славина

69840 П. Способ получения трифенилметанового производного, содержащего сульфогруппу (Verfahren zur Herstellung eines neuen sulfongruppenhaltigen Triphenylmethanabkömmlings) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Швейц. пат. 304038, 1.03.55 [Chimia, 1955, 9, № 8, 193 (нем.)]

Реакцией 2,2′-диокси-3,5,3′,5′,4″-пентахлортрифенилметан-6″-сульфокислого Na (I) с дигалоидметаном получают метиленовый эфир I. В. Уфимцев

69841 П. Способ замены диазогруппы на водород. Цервек, Шуберт, Флейшхауэр (Verfahren zum Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff. Zerweck Werner, Schubert Max, Fleischhauer Richard) [Cassela Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 905014, 25.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 5, 1143 (нем.)]

Диазогруппу заменяют на H по способу пат. ФРГ 901175 (РЖХим, 1956, 13997), причем на амин, диазотированный при помощи диазотирующих средств (напр., окислы N, NOCl), действуют производными HCOOH (солями, эфирами или амидами). Напр., 32 ч. 2,5-дихлоранилина растворяют в 50 ч. диметилформамида и приливают при 30—40° 30 ч. бутилнитрита, причем выпадает тетрахлордиазоаминобензол, который нагревают при 50°, причем с выделением N_2 образуется прозрачный р-р, из которого отгонкой с водяным паром выделяют чистый *n*-дихлорбензол. В. У.

69842 П. Каталитическая изомеризация метилфенолов (Catalytic conversion of methyl phenols) [Pittsburgh Consolidation Soal So.]. Австрал. пат. 166402, 12.01.56

Метилфенолы, содержащие $\leqslant 3$ метильных групп, превращают в продукты изомеризации и фенол путем пропускания паров метилфенолов в паровой фазе при 230—370° над элюмосиликатным катализатором, содержащим С, отложенный на катализаторе в кол-ве $\geqslant 5\%$ от веса катализатора, и собирают пары продуктов изомеризации. В. Уфимцев

69843 П. Ацилоксизамещенные глицидные полиэфиры двухатомных фенолов. Шокал, Мей (Acyloxy substituted-glycidyl polyethers of dihydric phenols. Shokal Edward C., May Clayton A.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2728781, 27.12.55

Эпоксиэфир получают нагреванием ангидрида монокарбоновой к-ты с 2—18 атомами С, с содержащим спирт. оксигруппы глицидным эфиром 2-атомного фенола при одновременной отгонке свободной карбоновой к-ты по мере ее образования, в результате чего этерифицируются спирт. группы полиэфира без заметного разрушения эпоксидных групп. В частности, эпоксиэфиры получают нагреванием ангидрида к-ты с 2—4 атомами С со смесью полиэфиров общей ф-лы $R'(OROCH_2CHOHCH_2)_nOROR''$, где $n = 0—15$, R — углеводородный остаток 2-атомного фенола, содержащего $\leqslant 2$ конденсированных ядер, а R' и R'' — остатки эпигидринового спирта, а также 2,3-диокси- или 3-хлор-2-оксипропильные остатки (большинство групп R' и R'' — остатки эпигидринового спирта), причем в полученном эпоксиэфире $\geqslant 90\%$ радикалов R' и R'' — глицидные радикалы, а $\geqslant 90\%$ спирт. оксигрупп превращены в ацилоксигруппы с 2—4 атомами С. Я. К.

69844 П. Способ получения сложных эфиров 2,4,6-трибромфенола. Сакаи, Сато, Сайто (2, 4, 6-トリブロム・フェノールのエステル類の製造法. 酒井純雄, 佐藤和彦, 齊藤伍作) [株式會社科學研究所, Кабусики кайся кагаку кэнкэсё]. Японск. пат. 2174 23.04.54

Сложные эфиры 2,4,6-трибромфенола (I) получают р-цией I с хлорангидридами масляной, капроновой, каприловой, пеларгоновой, каприновой, ундециленовой и лауриновой к-т и других аналогичных алифатич. к-т, содержащих < 12 атомов С. 30 *г* I и 20 *г* хлорангидрида *н*-масляной к-ты постепенно нагревают в 3-горлой колбе с выделением HCl-газа, затем нагревают в течение 1 часа до 120° и 2 часа при 120° на масляной бане и перегонкой выделяют 30,5 *г* *н*-масляного эфира I, выход 86,8%, т. кип. 170—174°/6 *мм*. Аналогично из 330 *г* I и 142 *г* хлорангидрида *н*-капроновой к-ты (1 час. до 120° и 2 часа при 120°) получают 364 *г* *н*-капронового эфира I, выход 85,1%, т. кип. 213—214°/14 *мм*, а из 20 *г* I и 15 *г* *н*-пеларгоновой к-ты (3 часа при 150—200°) — 19 *г* *н*-пеларгонового эфира I, выход 84,8%, т. кип. 175—177°/9 *мм*. В. Уфимцев

69845 П. Способ получения α-замещенных коричных кислот. Краусс, Оле (Verfahren zur Herstellung von α-substituierten Zimtsäuren. Krauss Wilhelm, Ohle Heinz). Пат. ГДР 10506, 20.09.55

α-Арилзамещ. коричные к-ты общей ф-лы $R'—C_6H_4—CH=C(R)COOH$ (R — фенил или замещ. фенил; R' — алкил, галоид, нитро-, диалкиламино- или оксигруппа, ацилированная или этерифицированная оксигруппа) получают превращением фенилуксусной к-ты (I) или ее замещенных в фенильном остатке, в соответствующий ангидрид и конденсацией последнего с замещ. C_6H_5CHO в присутствии безводн. Na-ацетата и $(CH_3CO)_2O$, в качестве р-рителя, после чего полученный смешанный ангидрид из незамещ. или замещ. I и замещ. α-фенилкоричной к-ты расщепляют нагреванием с разб. HCl. В частности, указано: а) на 1 моль альдегида применяют 1 моль ангидрида I, а I, полученную после расщепления смешанного ангидрида, извлекают из маточных р-ров несмешивающимся с водой р-рителем и б) все три стадии можно проводить без выделения промежуточных продуктов. 3,5 *кг* I кипятят 2 часа с 5,2 *л* $(CH_3CO)_2O$, охлаждают до ~ 95°, прибавляют к смеси 1,2 *кг* безводн. Na-ацетата и 2 *кг* *п*-нитробензальдегида, нагревают опять 45—60 мин. при 95°, в течение 1 часа приливают 5 *л* 3 н. HCl (в начале бурная р-ция!), нагревают еще 10—15 мин. и при 90° в течение 30 мин. разбавляют 5 *л* воды, нагревают еще 15 мин. и по охлаждении отфильтровывают α-фенил-*п*-нитрокоричную к-ту, выход ~ 80%, т. пл. 213—215°. Из маточного р-ра извлекают 4 *л* C_6H_6 и перегоняют в высоком вакууме остаток I. В. Уфимцев

69846 П. Способ получения терефталевой кислоты. Рекке (Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure. Raecke Bernhard) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 936036, 1.12.55

Терефталевую к-ту (I) и ее производные получают нагреванием ди-К-соли фталевой к-ты (II) при высокой т-ре в присутствии CO_2. В частности, перегруппировку II в I проводят под давлением при 340° в присутствии инертных в-в и катализаторов. Автоклав, содержащий 50 *г* ди-К-соли II, заполняют CO_2 при 30 *ати*, нагревают в течение 1 часа до 350—354° и выдерживают при этой т-ре и макс. давл. 69 *атм* в течение 6 час. По охлаждении смесь растворяют в 200 *мл* горячей воды, фильтруют и подкисляют разб. HCl (к-той). Осадок отфильтровывают, промывают небольшим кол-вом воды и сушат при 120° 14 час. Выход I 8,3%. Из фильтрата выделяют II. Смесь 80 *г* ди-К-соли II и 20 *г* K_2CO_3 нагревают в автоклаве под давлением CO_2 (первоначальное давл. 30 *атм*, макс. 82 *атм*) при 350—354° 6 час. Выход I 10,7%. Диметиловый эфир I, т. пл. 139—140°, диэтиловый эфир I, т. пл. 44°, дихлорид I, т. пл. 77—78°. Аналогично получают I в следующих условиях (указаны кол-во ди-К-соли II в *г*, кол-во K_2CO_3 или других в-в в *г*, продолжительность выдержки в час, т-ра в °С, макс. давление CO_2 в *атм*, выход в %): 50, 50, 6, 350—354. 67, 7,3; 80, 20, 30, 350—354, 70, 27; 80, 20 (+4 *г* HgCl), 6, 350—354, 72, 14; в медной трубке, 160, 40, 7,5, 400—425; в токе CO_2 без давления (БД), следы; 150 (0,5% влаги), —, 6, 400—402, 72, 56,2; 150, 19, 6, 400—404; 70,5 50,8; 150, —, 1, 450, 30, 46,5; 500, —, 6, 400—402, 223, 54,8; 150, 150 *г* K_2SO_4, 6, 400—403, 79, 55,4; 150, 150 *г* KCl, 6, 400—403, 79, 58,7 (запах бензола); 150, —, 6, 450, 248 *атм* N_2, 36%; 150, —, 6, 450, 148 *атм* H_2, 0; 150, —, 6, 450, 148, 27; 150, —, 8, 400, 5, 29,5; 300, 15 *г* $K_4P_2O_7$, 8, 400, 151, 54,4; 300, 15 *г* Fe_3O_4, 4, 400, в токе CO_2 БД, 18,9; 50, 50 *г* песка и 1 *г* Fe_2O_3, 2,5, 400, в токе CO_2 БД, 26; 300 и 15 *г* фталата свинца, —, 3, 410, в токе CO_2 БД, 19,5; 300 и 15 *г* фталата свинца, —, 3,430, в токе CO_2 БД 28,5; 300 и 15 *г* фталата свинца, —, 6, 400, 108, 70,8; 300 и 10 *г* фталата железа, —, 6, 400, 108, 61,1; 300 и 10 *г* фталата железа, —, 6, 400, в токе CO_2 БД, 28,1; 300, 100 *г* сплава (36 ч. Pb, 64 ч. Sn), —, 3, в токе CO_2, БД, 29,6; 300 и 100 *г* сплава (34 ч. Pb, 16 ч. Sn, 50 ч. Bi), —, 5 ,400, в токе CO_2 БД, 36,4; 300 и Bi, —, 5, 400, в токе CO_2 БД, 43,2; 300 и 4 *г* свинцового глета, —, 5, 400, в токе CO_2 БД, 40,8; 150 и 10 *г* $PbCl_2$, —, 20 мин., 410°, в токе CO_2 БД, 37,9. А. Евдокимов-Скопинский

69847 П. Производство терефталевой кислоты (Fabrication de l'acide téréphataliquе) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1054693, 12.02.54 [Chimica, 1954, **30**, № 10, 341 (итал.)]

Окисляют *п*-ксилол, при т-ре > 100° пропусканием O_2, воздуха или других содержащих O_2 газовых смесей через жидкий *п*-ксилол, содержащий в качестве катализатора окисления небольшое кол-во маслораствори-

мого соединения Co. Выделяют перегонкой остаток после окисления и окисление выделенного остатка проводят разб. азотной кислотой. А. Б.

69848 П. Способ получения сложных эфиров. Василеску (Veresterungsverfahren. Vasilescu Virgiliu). Пат. ГДР 10808, 28.11.55

Способ заключается в непрерывном пропускании смеси компонентов (к-т, сп. или фенолов) через несколько реакционных камер, наполненных искусств. смолой, содержащей кислотные группы, при нагревании (не выше т-ры разложения ионита). Смесь технич. жирных к-т с 7—9 атомами C, получаемую в качестве побочного продукта при окислении парафинов, смешивают со 150% теоретич. кол-ва C_4H_9OH и полученную смесь с КЧ 217 (КЧ — кислотное число) при 130—150° пропускают сверху вниз через колонну, наполненную кислотным органич. ионитом с размером зерен 1—2 *мм*, состоящим из фенолформальдегидной смолы, содержащей сульфогруппы. Из головной части колонны отгоняют смесь паров воды и бутилового спирта, остающаяся жидкая часть подвергается этерификации и из колонны получают продукт р-ции с КЧ 10—15. При повторном пропускании через 2-ю аналогичную колонну КЧ снижается до ~5 и получаемый продукт подвергают ректификации. Длительность этерификации ~1,5 часа, коэф. наполнения колонны и пропускная способность ~0,4. Аналогично этерифицируют смесь жирных к-т с 10—16 атомами C C_4H_9OH или циклогексанолом. Смесь 148 ч. фталевого ангидрида и 184 ч. C_2H_5OH пропускают через несколько колонных аппаратов, наполненных кислотным ионитом из фенольной искусств. смолы, обогреваемых масляной баней на 110°; после каждого прохода через колонну к реакционной смеси прибавляют ~50 ч. C_2H_5OH, при этом получают диэтиловый эфир фталевой к-ты. Аналогично проводят р-цию салициловой к-ты с CH_3OH при 95—100°. При пропускании смеси 100 ч. 80%-ной H_3PO_4 с 300 ч. технич. крезола при 150° в 1-й колонне КЧ снижается с 215 до 16, во 2-й колонне получают практически нейтр. трикрезилфосфат. В. Уфимцев

69849 П. Способ получения сложных эфиров основного характера. Боте, Вундерлих (Verfahren zur Darstellung von basischen Estern. Bothe Horst, Wunderlich Helmut). Пат. ГДР 10617, 15.10.55

Указанные эфиры общей ф-лы C_6H_5-CH(R′)-COOR″ [R′—H, алкил или арил; R″ — остаток спирта основного характера, напр.,—$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$] получают при одновременном протекании р-ций отщепления и этерификации из незамещ., алкилзамещ. или арилзамещ. диалкильных эфиров фенилмалоновой к-ты со спиртами основного характера в присутствии (в качестве катализатора) следов металлич. Na, C_2H_5ONa или другого подходящего Na-алкоголята, обладающего основным характером. 29 *г* диэтилового эфира фенилмалоновой к-ты, 117 *г* диэтиламиноэтилового спирта и 0,3 *г* Na в 100 *мл* абс. спирта кипятят 16 час. при 150—160° с нисходящим холодильником, отгоняют в вакууме диэтиламиноэтиловый спирт, остаток обрабатывают водой и эфиром, эфирный слой извлекают HCl (к-той), солянокислый р-р подщелачивают и вновь извлекают эфиром. Перегонкой эфира выделяют диэтиламиноэтиловый эфир фенилуксусной к-ты, выход 55—60%, т. кип. 133°/0,9—1 *мм*. Аналогично из 33 *г* дибутилового эфира фенилпропилмалоновой к-ты, 117 *г* диэтиламиноэтилового спирта и 0,3 *г* Na в 50 *мл* абс. C_2H_5OH получают диэтиламиноэтиловый эфир фенилвалериановой к-ты, выход 65%, т. кип. 163—167°/12 *мм* [оксалат, т. пл. 105—107° (из сп.+ эф.)]; из 30 *г* дибутилового эфира фенилмалоновой к-ты, 130 *г* пиперидиноэтилового спирта и 0,3 *г* Na в 50 *мл* абс. C_2H_5OH — пиперидиноэтиловый эфир α-фенилуксусной к-ты, выход 64%, т. кип. 138—143°/0,6 *мм*. В. Уфимцев

69850 П. Получение бесцветных солей аци-нитросоединений. Шик, Ридль (Production of colorless salts of aci-nitro compounds. Schickh Otto von, Riedl Hans-Joachim) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Канад. пат. 516902, 27.09.55

В способ получения почти бесцветных прозрачных р-ров солей аци-нитросоединений, растворимых в воде, путем растворения вторичных циклоалифатич. нитроуглеводородов в водн. р-рах гидроокисей щел. или щел.-зем. металлов или NH_3, вводится стадия, заключающаяся в прибавлении ~0,1—10% гидроксиламина или растворимого в воде сульфита или бисульфита. В частности, приведено получение бесцветного прозрачного водн. р-ра Na-соли аци-нитроциклогексана путем растворения технич. нитроциклогексана при т-ре ~20° в водн. р-ре NaOH, содержащем 0,1—10% Na_2SO_3. Аналогично получают K-соль аци-нитроциклооктана из технич. нитроциклооктана, KOH и K_2SO_3 и NH_4-соль аци-нитроциклопентана из технич. нитроциклопентана, NH_4OH и NH_4-сульфита. В. Уфимцев

69851 П. Способ восстановления ароматических нитросоединений в соответствующие амины, особенно нитробензола в анилин. Уинстром (Verfahren zur Reduktion von aromatischen Nitro-Verbindungen, insbesondere Nitrobenzol, zu den entsprechenden Aminen, insbesondere Anilin. Winstrom Leon Oscar). Пат. ФРГ 927508, 9.05.55

Восстановление H_2 проводится на катализаторе, состоящем из NiS и активного и (или) аморфного глинозема. Катализатор получают пропиткой активного глинозема при т-ре ниже 800° или без нагревания р-ром Ni-соли и последующим осернением. Его получают также осернением Ni-Al-гидрата. Восстановление проводят в паровой фазе при 250—350° с 1,5—5-кратным кол-вом H_2 от теории. 465 ч. $Ni(NO_3)_2 6H_2O$ и 300 ч. активированного глинозема (величина частиц 1,65—3,33 *мм*) нагревают 1 час до 90° и пропитывают попеременно при 1 *мм* и при 760 *мм* рт. ст., затем нагревают во вращающемся барабане до 200°, 1 час в токе воздуха при 300°, 2 час. до 450° и 1 час при 450°. Охлаждают до 20° и насыщают H_2S, поднимая т-ру до 450°, и при этой т-ре выдерживают 1 час. До употребления катализатор сохраняют в атмосфере, не содержащей O_2. Смесь нитробензола (**I**) с 9 молями H_2 пропускают над катализатором при 300° (300 *г* **I** на 1 *л* катализатора). Продукт р-ции охлаждают, отделяют от водн. слоя и перегоняют вначале при 760 *мм*, затем при 50 *мм*. Выход анилина (**II**) 97%. Продолжительность работы катализатора до падения его активности 450 час. Катализатор регенерируют продуванием воздуха и водяных паров при 400° и затем продуванием H_2 при 400°. Продолжительность годности катализатора более 4500 час. 300 ч. активированного глинозема (величина частиц 2,36—3,33 *мм*) пропитывают при 60° р-ром 50 ч. $Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$, 30 ч. лед. CH_3COOH в 400 ч. воды попеременно при 760 и 50 *мм* насыщают H_2S, смешивают с 90 ч. р-ра NH_4OH, снова насыщают H_2S, сушат и восстанавливают H_2 при 350° в течение 1 часа. Смесь **I** с 10,2 молями H_2 пропускают над катализатором при 300° (480 *г* **I** на 1 *л* катализатора). Выход **II** — колич. Р-р 665 ч. $(NH_4)_2CO_3H_2O$ в 3850 ч. воды смешивают при 5° с р-ром 291 ч. $Ni(NO_3)_2 6H_2O$ в 300 ч. воды и р-ром 750 ч. $Al(NO_3)_3 9H_2O$ в 700 ч. воды; перемешивают 30 мин., фильтруют, промывают 3 раза по 4000 ч. воды, сушат при 100°, измельчают до величины частиц 1,65—3,33 *мм*. Обрабатывают H_2S при 300° в течение 45 мин., затем смесью $H_2S + H_2$ (1 : 1) при 345° 15 мин. Восстановление ведут со скоростью 300 *г* **I** на 1 *л* катализатора

при 300° в течение 700 час., затем регенерируют катализатор. Выход II 99% 430 ч. $(NH_4)_2\cdot CO_3\cdot H_2O$ в 2550 ч. воды смешивают при 5° с р-ром 291 ч. $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ в 300 ч. воды и р-ром 375 ч. $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ в 350 ч. воды; фильтруют, промывают водой, взмучивают в 4-кратном кол-ве воды, выдерживают 18 час. при 100°, фильтруют, сушат в токе воздуха и измельчают до величины частиц 2,36—3,33 *мм*. Нагревают в токе воздуха 1 час при 300°, поднимают т-ру в течение 2 час. до 450° и выдерживают при этой т-ре 1 час. Охлаждают до 20° и обрабатывают H_2S 1 час при 300° и 1 час при 450°; восстановление количественное. А. Евдокимов-Скопинский

69852 П. Способ получения нитрофенетола. Хак, Карстенс (Verfahren zur Darstellung von Nitrophenetol. Haack Eirch, Carstene Ernst) [VEB Chemische Fabrik von Heyden]. Пат. ГДР 10561, 15.10.55

п-Нитрофенетол (I) получают обработкой *п*-нитрохлорбензола в спирт. р-ре водн. конц. NaOH (лучше ~ 50%-ной конц-ии), причем кол-во NaOH берут ниже эквивалентного; после выделения продукта из маточного р-ра удаляют воду азеотропной перегонкой и после добавления недостающего кол-ва исходных материалов вновь вводят в р-цию. В 650 *мл* 96%-ного спирта растворяют 235 *г* *п*-нитрохлорбензола, прибавляют 5 *г* K_2SO_3 или Na_2SO_3 и нагревают до 60°, в течение 30 час. (возможно по частям) вводят 58 *мл* 52%-ного р-ра NaOH так, чтобы конц-ия свободного NaOH не превышала 0,2 н. По окончании загрузки нагревают еще 20 час., причем т-ру постепенно через 5° повышают до 80°. Охлаждают до 30°, отделяют I и промывают небольшим кол-вом спирта и водой. К маточному р-ру прибавляют C_6H_6 и удаляют воду азеотропной перегонкой, а остаток используют для загрузки на следующие операции. При таком режиме работы почти не образуется азоксисоединения, а I получают с выходом ~ 100%. В. Уфимцев

69853 П. Производные арилметиламина. Фанчер, Олин (Arylmethylamine derivatives. Fancher Otis E., Olin Stephen M.) [Miles Lab. Inc.]. Канадск. пат. 516796, 20.09.55

Арилметиламины общей ф-лы R—CH_2—NR′ [R — 2-дибензофурил или 2-флуоренил; NR′ — морфолино-, пиперидино-, диалкиламино-, ди-(оксиалкил)-амино-, алкил-(оксиалкил)-амино- или алкил-(хлоралкил)-аминогруппа] получают галоидметилированием R и последующим аминированием обработкой вторичным амином полученного галоидметильного производного. Патентуются также получаемые обычным путем соли этих арилметиламинов, являющиеся твердой растворимой в воде формой этих в-в. В. Уфимцев

69854 П. *п*-Фенилендиамины (*p*-Phenylene diamines) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 163222, 23.06.55

Диамины ф-лы *п*-$RR'NC_6H_4NHR''$ (R—H, алкил или арил, R′ — алкил или арил, а R″ — алкил с ≥ 3 атомами C, который связан с атомом N аминогруппы не через конечный атом C и который может быть замещен фенильной группой и в этом случае состоять из ≥ 2 атомов C) получают восстановительным алкилированием нитрозаминов ф-лы *п*-$RR'NC_6H_4NO$ путем гидрирования в присутствии соответствующего кетона. Я. Кантор

69855 П. Фенилтиазолилпропиламин и его производные. Нисидзе, Фукуда (Phenylthiazolylpropylamine and its derivatives. Nishijo Shigeya, Fukuda Chotaro) [Sumitomo Chemical Industries Co.]. Японск. пат. 1588, 15.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 20, 12180—12181 (англ.)]

28 *г* $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH(C_6H_5)CSNH_2$ в 80 *мл* бензола обрабатывают по каплям 16 *г* CH_3COCH_2Cl, кипятят с обратным холодильником 2 часа, взбалтывают с водой, водн. слой подщелачивают NaOH, экстрагируют бензолом и из экстракта отгоняют бензол, выход 26,3 *г* $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH(C_6H_5)R$ (R — 2-тиазолил), т. кип. 158—159°/6,5 *мм*; сукцинат, т. пл. 120—121°; малеат, т. пл. 98,5—99,5°. Я. Кантор

69856 П. Способ получения производных тиомочевины. Эрхарт, Рушиг, Аумюллер (Verfahren zur Herstellung von Thioharnstoffabkömulingen. Ehrhart Gustav, Ruschig Heinrich, Aumüller Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 924864, 21.04.55

Производные тиомочевины (I) получают р-цией эфиров *п*-карбокси-*м*-оксифенилгорчичного масла (II) с вторичными основаниями. 3 *г* метиланилина смешивают с 6,3 *г* *п*-карбометокси-II; после разогревания и обработки застывшей массы CH_3OH получают сырой N-метил - N-фенил-N′-(*п*-карбоэтокси - *м*-оксифенил)-I 8,3 *г*; т. пл. 140—141° (из сп.). Аналогично получают N-этил-N-фенил-N′-(*п*-карбоэтокси-*м*-оксифенил)-I нагреванием 6,7 *г* *п*-карбоэтокси-II с 3,6 *г* моноэтиланилина; выход 8,4 *г*, т. пл. 128° из CH_3OH), N,N-пентаметилен-N′-(*п*-карбоэтокси-*м*-оксифенил)-I из 6,69 *г* *п*-карбоэтокси-II и 2,55 *г* пиперидина, выход 6,7 *г*, т. пл. 160—161° (из CH_3OH и CH_3COOH) и N,N-диэтил-N′-(*п*-карбометокси-*м*-оксифенил)-I (нагревание на водяной бане 1 *г* *п*-карбометокси-II с 0,35 *г* диэтиламина), выход 0,8 *г*, т. пл. 97° (из CH_3OH). Г. Челпанова

69857 П. Способ электрохимического окисления *о*-толуолсульфамида до имида *о*-сульфобензойной кислоты на свинцовых или содержащих свинец анодах. Дюркес (Verfahren zur elektrochemischen Oxydation von *o*-Toluolsulfamid zu Benzoesäuresulfimid bei Verwenbung von Blei-oder bleihaltigen Anoden. Dürkes Karl) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 924147, 28.02.55

Электрохимическое окисление *о*-толуолсульфамида до имида *о*-сульфобензойной к-ты проводят, избегая значительного накопления растворенной CO_2 в слое жидкости, окружающей свинцовые или Pb-содержащие аноды. Для этого из слоя жидкости удаляют CO_2 при помощи механич. или физ. средств, напр. продуванием электролита струей сжатого воздуха или добавлением свободных щелочей; электролиз проводят при pH не выше ~ 9,8. Пример: электрохим. окисление *о*-толуолсульфамида проводят в 2 н. Na_2CO_3 на формованных Pb-анодах при 50—55° при плотности тока 0,75 *а/дм²* при сильном размешивании и продувании 150 *л/час* сжатого воздуха через пористую стеклянную пластинку (размеры анодов 18 × 22 *см*, поверхность электродов 4 *дм²*, расстояние между электродами 6,5 *см*, объем электролита 4 *л* и верхняя поверхность его 1,15 *дм²*). При этом в течение 24 час. не наблюдается никакой коррозии электродов, выход по току 68%. В. Уфимцев

69858 П. Способ получения несимметричных производных ксантения. Бестиан, Шефер, Квинт (Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen Xantheniumverbindungen. Bestian Herbert, Schäfer Gustav, Quint Ferdinand) [Farbwerke Hoechst. A.-G.]. Пат. ФРГ 915128, 15.07.54 [Chem. Zbl., 1954, 126, № 5, 1147—1148 (нем.)]

Асимметричные производные ксантения (ПК) получают взаимодействием производных 9-фенилксантгидрол-2′-сульфокислоты, содержащих в положениях 3 и 6 замещаемый атом или группу и могущих содержать в фенильном остатке другие заместители, при низкой и несколько повышенной т-ре с первичными или вторичными ароматич. аминами, причем последние

после этого могут быть еще сульфированы. ПК можно получить в весьма чистом состоянии и с высокими выходами. Низкая т-ра, разбавление реагентов р-рителями (в особенности водой или низшими спиртами) и применение меньшего избытка основания благоприятствуют образованию продуктов односторонней конденсации; прибавление в-в, связывающих к-ту, облегчает взаимодействие и делает его более полным. ПК применяют в качестве исходных продуктов для получения красителей, или, после дополнительного сульфирования, их можно непосредственно употреблять в качестве красителей. 8,1 ч. внутренней соли 3,6-дихлор-9-фенилксантгидрол-2′-сульфокислоты (I) размешивают 15 мин. в 75 ч. CH_3OH при 20°, быстро приливают 4,65 ч. анилина и размешивают еще 1 час, получают 9,17 ч. коричневато-красного кристаллич. порошка, в-ва ф-лы (II). Аналогично получают другие соединения; напр., из I и: *n*-анизидина, блестящие кристаллы (К); *n*-нитранилина, коричневый порошок (П); 2-нитро-4-толуидина, кирпично-красный П; диэтиламида 2-метоксианилин-5-сульфокислоты, яркий кирпично-красный П; *n*-аминоацетанилида, темно-коричневый П растворим в горячем гликоле; 3-амино-N-этилкарбазола, черный П; *n*-аминофенил-β-оксиэтилсульфона, красно-коричневый КП (3-амино-4-метоксифенил)- β-оксиэтилсульфона, бордо-красный П; 4-амино-3,5-диметил-β-оксиэтилсульфона, коричневый П; 1-амино-2-окси-3-бензойной к-ты, кирпично-красный П; 2,6-диметиланилина, кирпично-красный П, легко растворим в CH_3OH и C_2H_5OH; 2,4,6-триметиланилина (III), яркие кирпично-красные рыхлые К; 1-метиламино-2,5-диметилбензола, кирпично-красный П; 1-метиламино-2-метилбензола (IV), коричнево-красный П, легко растворим в CH_3OH и C_2H_5OH; 2-метил-6-хлоранилина, кирпично-красный грубокристаллич. П; 2-трифторметиланилина, яркие желто-красные К с черным бронзовым блеском; 1-амино-2-метил-4-циклогексилбензола, коричнево-красный П; 4-амино-3,2′-диметилазобензола, коричнево-красный П; 1-(4′-аминофенил)-3-метилпиразолона-5, оливково-зеленый бронзирующий П, растворим в разб. щелочах; дегидротио-*n*-толуидинсульфокислого Na, фиолетовый П, окрашивающий хлопок в красно-фиолетовый цвет; Na-соль 4-аминодифениламин-2-сульфокислоты, темные К, окрашивает шерсть и шелк в серый и черный цвет, прочный против света и мытья; Na-соли метаниловой к-ты, кирпично-красные К; 1-амино-2-окси-5-сульфо-3-бензойнокислого Na, темно-красный П; 1-амино-4-окси-3-сульфо-5-бензойнокислого Na, темно-коричневый П; 1-этиламино-2-метилбензола или бутиланилина, темно-коричневый П; этиламинобензола (V); красно-коричневый П. Аналогичные в-ва получены взаимодействием внутренних солей: 3,6-дихлор-9-фенилксантгидрол-2′,4′-дисульфокислоты (VI) с анилином, коричневый П, растворим в разб. щелочах. VI с IV, кирпично-красный П; VI с III, яркий оранжевый П; 3,6-дихлор-9-фенилксантгидрол-4′-метокси-2′-сульфокислоты с *n*-толуидином, красный П; 3,6-дихлор-9-фенилксантгидрол-4′ -карбокси-2′- сульфокислоты с *n*-фенетидином, красный П; 3,6,4′-трихлор-9-фенилксантгидрол-2′-сульфокислоты (VII) с V, красно-коричневый П; VII с Na-солью 4-аминодифенилоксид-2-сульфокислоты, черно-коричневый продукт конденсации. В. Уфимцев

69859 П. Производство замещенных дигидропиридинов. Глусанкемп, Патрик (Production of substituted dihydropyridines. Gluesenkamp Earl W., Patrick Tracy M. Jr.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2704759, 22.03.55

Смесь альдимина ф-лы RCH=NR′ (I) с альдегидом ф-лы $R''CH_2CHO$ (II) (R — алкил, содержащий от 2 до 6 атомов C; R′ — углеводородный радикал, лишенный ненасыщенности не бензольного характера и содержащий до 8 атомов C, а R″ — радикал ф-лы $(C_nH_{2n})H$, где $n = 0$—6) при молярном соотношении II к I, по крайней мере, в ~2, нагревают в жидкой фазе до т-ры кипения смеси, затем выделяют продукт р-ции — замещ. дигидропиридин. И. Горбовицкий

69860 П. Каталитическая дегидрогенизация пиперидина (Catalytic dehydrogenation of piperdine) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 200971, 15.03.56

Пиперидин (I) дегидрируют в пиридин, пропуская пары I и H_2 над Pt- или Pd-катализатором, нанесенным на силикагель. О. Магидсон

69861 П. Способ получения соединений с основными свойствами. Эрхарт, Бестиан (Verfahren zur Herstellung von basischen Verbindungen. Ehrhart Gustav, Bestian Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 922824, 27.01.55

Соединения общей ф-лы R′R″CHCHXCHXN < (R′ — замещ. или незамещ. ароматич. или гетероциклич. кольцо, R″ — замещ. или незамещ. гетероциклич. кольцо, X — H или CH_3, а N < третично связанный атом N) получают действием 1 моля ацетонитрила, замещ. в α-положении арильным или гетероциклич. остатком, на 1 моль гетероциклич. соединения с ⩾ 1 галоидных атомов при ядре в присутствии 2 молей амида щел. металла ($NaNH_2$) при низкой т-ре, предпочтительно между —10 и +10°, с последующей обработкой (при 35—40°) полученного щел. соединения дизамещ. ацетонитрила соединением общей ф-лы JCHXCHXN < (X имеет вышеуказанные значения, а J — галоид) или эфиром сульфокислоты, спиртовый остаток которого отвечает ф-ле —CHXCHXN <. Замещение CN на водород осуществляют известным образом, предпочтительно кипячением со спирт. едкой щелочью, или же 70%-ной H_2SO_4 в случае наличия в конечном нитриле чувствительных к едкой щелочи групп. Выходы достигают ~90% (теор.) от арилацетонитрила. Так, смесь 117 вес. ч. бензилцианида 160 ч. α-бромпиридина и 500 объемн. ч. бензола охлаждают при хорошем перемешивании до —10° и прибавляют 30 вес. ч. $NaNH_2$. Р-ция начинается через 5—10 мин., причем смесь окрашивается в темный цвет и т-ра ее поднимается до +20°. Смесь вновь охлаждают до —5° и при т-ре от —5 до +5° в нее вводят постепенно $NaNH_2$ пока общее кол-во его в смеси не достигнет 80 вес. ч.; перемешивают еще 1 час при 5—10°, нагревают в течение 2 час. до 50—60° для завершения р-ции (при более высокой т-ре — сильное осмоление), охлаждают до 25° и при 25—30° добавляют в течение 10 мин. 113 вес. ч. диметиламиноэтилхлорида. Перемешивают 3 часа при 35—40°, нагревают в течение 2 час. до 80° для завершения р-ции, охлаждают до ~20°, добавляют ~250 объемн. ч. воды, отделяют бензольный р-р и упаривают, в остатке получают 275 вес. ч. сырого α-фенил-α-пиридил-(2)- γ-диметиламинобутиронитрила. Последний слабо кипятят на масляной бане 4 часа при перемешивании со 175 вес. ч. KOH и 450 объемн. ч. C_4H_9OH, после чего отгоняют последний в небольшом вакууме, остаток обрабатывают водой, экстрагируют нерастворимое масло эфиром, вытяжку высушивают, упаривают, остаток перегоняют и получают 217,5 вес. ч. (90,6% теор.) 1-фенил-1-пиридил-(2)-3-диметиламинопропана, т. кип. 128—132°/0,3 *мм*, малеинат, т. пл.

104,5—105,5°, *п*-аминосалицилат, т. разл. 144°. Описано также получение: 1-фенил-1-(5-бромпиридил-(2)-3-диметиламинопропана, т. кип. 158—162°/0,7 *мм*, малеинат, т. пл. 117—118° (из CH_3COOH), *п*-аминосалицилат, т. разл. 133—134°; 1-тиенил-(2)-1-пиридил-(2)-3-диметиламинопропана, т. кип. 135—140°/0,7 *мм*, *п*-аминосалицилат, т. разл. 142—143°; 1-(*п*-хлорфенил)-1-пиридил-(2)-3-диметиламинопропана, т. кип. 121—125°/0,1 *мм*, малеинат, т. пл. 128—129°. Я. Кантор

См. также: Анализ продуктов оксосинтеза 69198. Определение CH_3COOH 69203. Определение алкилсалицилатов 69206, 69207. Хим. пром-сть на базе угольного сырья в Голландии 69636. Свободнорадикальные процессы в пром-сти 68394, 68396, 68400, 68403, 68404. Пиролиз углеводородов 68399. Парофазная этерификация CH_3COOH и серн. эфира 68436. Виниловые эфиры 68760. Получение ксилолов алкилированием 68786. Синтез ароматич. углеводородов с заданным строением 68837. Гидролиз хлорбензола 68435, 68709. Влияние органич. соединений S на синтез над Fe-катализатором 68437.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

69862. **Развитие производства и мировой торговли синтетическими красителями. З а к** (Evolution de la production et des échanges mondiaux de matières colorantes. S a c k E r n e s t A.), Teintex, 1957, 22, № 3, 173, 175—176, 179 (франц.)

Приведены данные о мировом произ-ве, экспорте и импорте синтетич. красителей в 1953—1955 гг. В. У.

69863. **Влияние пространственных факторов на свойства красителей, содержащих ядро бифенила. V. Окраска и субстантивность бисазокрасителей из 2,6-диметилбензидина и нафтидина. К р а с о в и ц к и й Б. М., С е р о в а Т. А.,** Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 3, 368—372

Исследовано влияние строения на окраску и субстантивность дисазокрасителей, полученных сочетанием 2,6-диметилбензидина (I) или нафтидина (II) с АШ-кислотой (III) в щел. среде (сами красители, полученные сочетанием с III, в этом и последующих случаях обозначаются прибавлением буквы «а» к шифру диазосоставляющей). При сравнении с аналогичными красителями из бензидина (IV), 2-метилбензидина (V) и 2,2'-диметилбензидина (VI) оказалось, что у **VIa** две метильные группы в орто-положении к дифенильной связи создают большие пространственные затруднения: **VIa** (в противоположность **IVa** и **Va**) мало субстантивен и мало меняет окраску при переходе из р-ра на целлофан. **Ia** и **IIa** еще меньше субстантивны, чем **VIa**; **Ia** значительно меньше **Va** углубляет окраску при фиксации на целлофане, что говорит о больших пространственных затруднениях в молекуле **Ia**. **IIa** окрашен значительно глубже моноазокрасителя из α-нафтиламина (**VII**) и **III** вследствие заметного взаимодействия между 2 половинами **IIa**, несмотря на наличие пространственных затруднений. Приведены результаты испытаний красителей (указаны шифр красителя, $\lambda_{макс}$ в воде и на целлофане в *мμ*, субстантивность в %): **Ia**, 565 *мμ*, 585 *мμ*, 12; **IIa**, 595, 625, 31; **Va**, 560, 605, 57; **VIa**, 550, 565, 24; **VIIa**, 540, 550, —. Часть IV, см. РЖХим, 1957, 8010. В. Уфимцев

69864. **О субстантивности некоторых азосоединений, полученных из *п*-диаминов. М о д е н а** (Su qualche aspetto della sostantività di alcuni azoici da *p*-diamine. M o d e n a G i o r g i o), Ricerca scient., 1956, **26**, № 6, 1853—1858 (итал.; рез. англ., франц. нем.)

По методу Петерса и Викерстаффа (Peters, Vickerstaff. Proc. Roy. Soc., 1948, **A192**, 292) исследована субстантивность дисазосоединений нафтионовой к-ты → $(NH_2—C_6H_4)_2X$, где X — CH_2, S, O, Se, SO_2, и сделано сравнение ее с бензидиновым красителем конго красным. Б. Брук

69865. **Новые фурановые красители. *Бис*-ацилацетариламиды производные 2,5-фурандикарбоновой кислоты в качестве азосоставляющих. М о д е н а** (Nuovi coloranti furanici. Bis-acil-acetarilidi dell' acido 2,5-furan-dicarbonico come copulanti per azoici a sviluppo. M o d e n a G i o r g i o), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1956, **14**, № 1, 17—21 (итал.)

В продолжение предшествующих исследований (РЖХим, 1957, 45734) приготовлены *бис*-фуроилацетариламиды общей ф-лы (I) RHN—CO—CH_2—OC—C=CH—CH=C(CO—CH_2—CO—NHR)—O (R — арил), пригодные в качестве азосоставляющих для получения желтых окрасок. Крашение хлопковых волокон с применением этих ариламидов дает хорошие результаты (прочности к сильной стирке, поту и щелочи 5), в особенности при применении ариламидов полизамещ. или гетероциклич. оснований (прочности к хлору 4—5 и к свету 4—5): К р-ру 9,65 *г* хлорангидрида 2,5-фурандикарбоновой к-ты и 13 *г* ацетоуксусного эфира в 50 *мл* C_6H_6 постепенно при сильном размешивании при 30—35° прибавляют 200 *мл* 1 н. Na_2CO_3, поддерживая слабощел. р-цию, отделяют бензольный слой, а водн. фазу подкисляют разб. HCl и извлекают эфиром, сушат, эфир испаряют, а остаток обрабатывают 150—200 *мл* 20%-ного р-ра NH_4Cl в конц. NH_4OH, избегая разогревания, и через 36 час. фильтруют; осадок растворяют в воде, подкисляют разб. HCl и извлекают C_6H_6, удалением р-рителя получают *бис*-фуроилуксусноэтиловый эфир, выход 65%, масло. Конденсацией 0,01 моля этого эфира с 0,02 моля различных аминов при кипячении 2—3 часа в 10—12 *мл* ксилола в присутствии следов пиперидина получают соответствующие I [приведены R и т-ра плавления в °C (из р-рителя)]: *о*-толил, 223 [из пиридина (II)]; *п*-толил, 245 (II); *о*-метоксифенил [из ксилола (III)]; *п*-метоксифенил, 236 (II); *о*-хлорфенил, 165 (III); *п*-хлорфенил, 250 (II); 2,5-дихлорфенил, 222 (III); *о*-нитрофенил, 191 [из хлорбензола (IV)]; *м*-нитрофенил, 207 (II); *п*-нитрофенил, 227 (II); α-нафтил, 238 (II); 2-метил-4-хлорфенил, 225 (II); 2-метил-5-хлорфенил, 238 (II); 2,5-диэтоксифенил, 173 (III); 2,5-диэтокси-4-хлорфенил, 150 (из сп.); 2,4-диметокси-5-хлорфенил, 225 (IV); 2-тиазолил, 243 (II); 2-бензотиазолил, 221 (II); 3-бензофурано, 250 [из нитробензола (V)]. Сочетанием 0,01 моля I в щел. среде с 0,021 моля диазотированного амина получают соответствующие красители общей ф-лы ZC=CH—CH=C(Z)—O (IV) (Z есть CO—CH(N=NR')CO—NHR (R' — остаток диазосоставляющей). Получены следующие VI [приведены R, R', т-ры плавления в °C (из р-рителя), $\lambda_{макс}$ в *мμ* и lg ε]: 2,5-дихлорфенил, *о*-метоксифенил, 305 (V), 416—420, 4,57; 2-метил-4-хлорфенил, *о*-метоксифенил, 296 (V), 418—420, 4,52; 2,5-диэтокси-4-хлорфенил, фенил, 246 (бзл.), 386—398, 4,58; 2,5-диэтокси-4-хлорфенил, *о*-метоксифенил, 257 (бзл.), 416—420, 4,59; 2,4-диметокси-5-хлорфенил, фенил, 287 (IV), 396—404, 4,54; 2,4-диметокси-5-хлорфенил, *о*-метоксифенил 303, (IV), 420—426, 4,56; 2-бензотиазолил, фенил, 278 (IV), 398—404, 4,61; 3-бензофурано, фенил, 291 (IV), 394—402, 4,59, 3-бензофурано, *о*-метоксифенил, 316 (V), 418—422, 4,21. В. Уфимцев

69866 П. **Способ получения нерастворимых в воде моноазокрасителей. К р у к к е н б е р г** (Verfahren

zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Kruckenberg Winfried) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 942221, 26.04.56

Не растворимые в воде моноазокрасители общей ф-лы (I) (один R — H, другой R — CN; R′ — оксиалкил; R″ — алкил или оксиалкил) получают диазотированием дицsecurityанилина, преимущественно, 2,4-дициананилина (II), который может содержать в ядре алкил и (или) галоид, и последующим сочетанием с ароматич. амином, сочетающимся в пара-положение к аминогруппе, общей ф-лы A — N(R′)R″; составляющие красителя не должны содержать карбоксильных или сульфогрупп. Полученные красители образуют на волокнах полиамидов (ПА) или ацетатного шелка (АШ) одинаковые или почти одинаковые окраски от красного до бордо цвета, обладающие хорошими прочностями к свету и мокрым обработкам. Р-р 14,3 ч, II в 50 объемн. ч. конц. HCl диазотируют при перемешивании и охлаждении 35 ч. 20%-ного р-ра $NaNO_2$, фильтруют, фильтрат частично нейтрализуют разб. NaOH или р-ром соды до слабокислой р-ции на конго и сочетают с р-ром 19,5 ч. N, N-ди-(оксиэтил)-3-метиланилина (III) в разб. HCl, сочетание заканчивают прибавлением Na-ацетата, краситель окрашивает АШ и ПА в яркий синевато-красный цвет. Аналогично получают следующие красители (приведены состав красителя и окраски им АШ и ПА): **II** → N-бутил-N-(β-оксиэтил)-3-метиланилин (**IV**), синевато-красный, синевато-красный, **II** → N-этил-N-(β-оксиэтил)-анилин, красный, красный: **II** → N, N-ди-(-β-оксиэтил)-анилин, желтовато-красный желтовато-красный; **II** → N-бутил-N-(β-оксиэтил)-анилин, красный, синевато-красный; 2,4-дициан-6-метиланилин (**V**) → **III**, синевато-красный, рубиново-красный; **V** → N-этил-N-(β-оксиэтил)-анилин, желтовато-красный, красный; **V** → **IV**, синевато-красный, рубиново-красный; 2,4-дициан-3,6-диметиланилин → **III**, красный, бордо-красный; 2,4-дициан-3,6-диметиланилин → **IV**, синевато-красный, бордо-красный; 2,6-дициан-4-хлоранилин → **III**, желтовато-красный, синевато-красный; 2,4-дициан-6-хлоранилин → **IV**, красный, бордо-красный. В. Уфимцев

69867 П. Способ получения азокрасителей, образующих металлические комплексы. Дитмар, Пюттер, Зукфюлль (Verfahren zur Herstellung von metallkomplexbildenden Azofarbstoffen. Dittmar Gerhard, Pütter Rolf, Suchfüll Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 940483, 22.03.56

Азокрасители, образующие металлич. комплексы, получают: а) сочетанием диазо-, диазоазо- или бисдиазосоединений, содержащих в орто-положении к диазогруппе группы, способные к образованию металлич. комплексов, с азосоставляющими — производными 1,4-диоксибензола или -нафталина, одна оксигруппа которого с соседней SO_2-группой образует циклич. эфиросульфон, конденсированный с алифатич. или ароматич. остатком; или б) диазотированием производного 1,4-диоксибензола или -нафталина, содержащего в орто-положении к свободной оксигруппе диазотирующуюся аминогруппу и одна оксигруппа которого с соседней SO_2-группой образует циклич. эфиросульфон, конденсированный с алифатич. или ароматич. остатком, и последующим сочетанием с азосоставляющей, содержащей в орто-положении к группе, образующей азогруппу, группу, способную к образованию металлич. комплекса. Полученные азокрасители превращают непосредственно или на волокне в их металлич. комплексы. Красители и их комплексы пригодны для крашения волокон природной или регенерированной целлюлозы, волокон животного происхождения или полиамидных; окраски отличаются яркими тонами и хорошими прочностями. К р-ру 20,1 вес. ч. аминогидрохинонметиленсульфонэфира [I; полученного нитрованием синтезированного по пат. ФРГ 913177 (РЖХим, 1957, 20620) гидрохинонметиленсульфонэфира (II) и последующим восстановлением] в 150 вес. ч. воды с 12 вес. ч. р-ра NaOH уд. в. 1,355 прибавляют 6,9 вес. ч. $NaNO_2$ и полученную смесь выливают по каплям в 250 вес. ч. 10%-ной H_2SO_4, поддерживая прибавлением льда т-ру $\leqslant 5°$. Диазораствор приливают к р-ру 17,4 ч. 1-фенил-3-метилпиразолона-5 в водн. р-ре соды, прибавлением NaCl высаливают и отфильтровывают краситель ф-лы (**III**). **III** растворяют при нагревании в 500 вес. ч. воды с прибавлением 12 вес. ч. р-ра NaOH, на кипу по каплям приливают р-р из 100 вес ч. воды, 22 вес. ч. р-ра основного Cr-сульфата (содержащего 18,3% Cr_2O_3), 14 вес. ч. $(COOH)_2$ и 15 вес. ч. р-ра NaOH, затем кипятят еще 5 час. и прибавлением небольшого кол-ва NaCl, высаливают Cr-комплекс, окрашивающий шерстяные волокна из слабокислой ванны в чистый бордо-красный цвет. Приведены примеры получения металлич. комплексов аналогичных моноазокрасителей (указан состав моноазокрасителя, комплексообразующий металл и цвет окраски комплексом шерстяных волокон): **I** → *трет*-бутилфенол, Cr, красновато-синий; **I** → 2-нафтол, Cr, красновато-синий; **I** → 1-нафтол-5-сульфокислота, Cr, синий; 2-метокси-5-хлоранилин → **II**, Cr, красновато-синий; 2-окси-5-хлоранилин (**IV**) → 1,4-нафтогидрохинонметилсульфонэфир (**V**), Cr, синий; сульфаниловая к-та → → *о*-ацетиламинофенол (гидролиз) → **V**, Cr, оливковый, метиловый эфир антраниловой к-ты → **II** (гидролиз), Cr, коричнево-фиолетовый; аминогидрохинонметиленсульфонэфирсульфокислота (**VI**) → 2-нафтол, Cr, зеленовато-синий; **VI** → **V**, Cr, зеленовато-синий; 2-окси-3,5-динитроанилин → **V**, Cr, оливково-зеленый; 2-оксианилин-5-сульфамид → **V**, Co, фиолетовый; **V** ← 4,4′-диаминодифенил-3,3′-*бис*-(оксиуксусная к-та) → **V**, Cu, зеленовато-синий; **IV** → смесь нафтогидрохинонметиленсульфонэфир-6- и -7-сульфокислот (**VII**), Cr, синий; **VII** ← дианизидин → **VII**, Cu, чистый синий; **IV** → **VII**, Cr, прочный синий; 2-оксианилин-5-сульфамид → этиловый эфир **VII**, Cr, прочный синий; анилин-4-сульфо-2-карбоновая к-та → → смесь нафтогидрохинон-4′-нитрофениленсульфонэфир-6- и -7-сульфокислот, синевато-красный. Указаны другие промежуточные продукты, пригодные для получения аналогичных красителей. В. Уфимцев

69868 П. Дисазокрасители (Matières colorantes disazoïques) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1108003, 9.01.56

Дисазокрасители, отвечающие в форме свободных к-т общей ф-ле (I): (один X — сульфогруппа, второй X — H; R — H, бензоил, замещ. или незамещ. галоидом, метилом, трифторметилом или алкоксилом, или фенил, замещ. или незамещ. галоидом, метилом, трифторметилом или алкоксилом; напр., X в положении 6 — сульфогруппа и R — 4-метоксифенил) получают из соответствующего дисазосоединения, замещ. в положениях 3 и 3′ дифенильного остатка метокси- или этоксигруппами (X и R имеют вышеуказанное значение), обработкой его Cu-отдающим средством в условиях, способствующих расщеплению орто-алкильной группы с образованием Cu-комплекса. Растворяют 24,4 ч. 4,4′-диамино-3,3′-диметоксидифенила (I) в смеси 50,7 ч.

36%-ной HCl и 700 ч. воды, охлаждают до 10—15°, диазотируют р-ром 13,8 ч. $NaNO_2$ в 100 ч. воды, охлаждают смесь до 5—10° и нейтрализуют содой до почти нейтр. р-ции по конго; прибавляют р-р 36,5 ч. Na_2-соли 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (II) и 10,6 ч. соды в 420 ч. воды, размешивают 30 мин., прибавляют при 5—10° р-р 40,2 ч. Na-соли 2-бензоиламино-5-нафтол-7-сульфокислоты (III) в смеси 320 ч. воды, 56,3 ч. NH_4OH (уд. в. 0,88) и 600 ч. пиридина и размешивают 16 час., высаливают 300 ч. NaCl и отфильтровывают краситель. Затем его смешивают с 2000 ч. воды, прибавляют смесь 60 ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 210 ч. NH_4OH (уд. в. 0,88), 220 ч. диэтиламина и 200 ч. воды, нагревают 18 час. при 85 ± 2°, высаливают 250 ч. NaCl и отфильтровывают Cu-комплекс красителя. Для очистки его растворяют в 2000 ч. воды, прибавляют 100 ч. NaCl, затем 800 ч. спирта, фильтруют, промывают и сушат, получают темный порошок, окрашивающий волокна регенерированной целлюлозы в красновато-синий цвет с превосходной прочностью к свету и очень хорошей к противосминаемым обработкам, напр., мочевино-формальдегидными смолами. Аналогичные красители получают при замене II на 36,5 ч. 2-нафтол-3,7-дисульфокислоты (IV) или при замене III на 47,3 ч. Na-соли 2-(3′-трифторметилбензоиламино)-5-нафто-7-сульфокислоты, 28,7 ч. Na-соли 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислоты, 40,4 ч. Na-соли 2-(4′-метоксифениламино)-5-нафтол-7-сульфокислоты, 37,1 ч. 2-фениламино-5-нафтол-7-сульфокислоты, 38,6 ч. Na-соли 2-(2′-метилфениламино)-5-нафтол-7-сульфокислоты, 44 ч. Na-соли 2-(4′-хлорбензоиламино)-5-нафтол-7-сульфокислоты, 43,5 ч. Na-соли 2-(4′-метоксибензоиламино)-5-нафтол-7-сульфокислоты или 41,7 ч. Na-соли 2-(4′-метилбензоиламино)-5-нафтол-7-сульфокислоты; при замене II на 38,3 ч. Na_2-соли IV, а III на 40,4 ч. Na-соли 2-(4′-метоксифениламино)-5-нафтол-7-сульфокислоты или 28,7 ч. Na-соли 2-амино-5 нафтол-7-сульфокислоты. О. Славина

69869 П. Тетракисазокрасители и их получение (Nouveaux colorants tétrakisazoïques et leur préparation) [Ciba (Soc. An.)]. Франц. пат. 1108661, 16.01.56

Тетракисазокрасители ф-лы (I) (X—OCH_2COOH или COOH и все азогруппы связаны с нафталиновым ядром в β-положении) получают бисдиазотированием диаминодисазокрасителя и сочетанием с 2 молями 8-оксихинолина (II). Бисдиазотируют 27,2 ч. 4,4′-диаминодифенил-3,3′-дикарбоновой к-ты (III) и сочетают в содовой среде с 51,2 г 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислоты (IV) при 20°, полученное симметричное дисазосоединение высаливают, отфильтровывают и промывают разб. р-ром NaCl и далее снова растворяют в 1000 ч. воды при 80°, прибавляют 14,5 ч. 2 н. $NaNO_2$ и полученную смесь вливают при 0—5° в р-р 60 объемн. ч. 30%-ной HCl в 300 ч. воды, поддерживая т-ру 0—5° прибавлением льда; после длительного размешивания отфильтровывают бисдиазосоединение и суспендируют в воде; суспензию прибавляют к разб. р-ру 29 ч. семисульфата II (полученного растворением II в 300 ч. воды в присутствии H_2SO_4), смесь понемногу подщелачивают $NaHCO_3$ и выделяют краситель, окрашивающий целлюлозные волокна с последующей обработкой Cu-солями в темно-синий цвет, прочный к стирке и свету. Аналогичный краситель получают при замене IV на 83 ч. 2-(4′-аминофениламино)-5-нафтол-7,3′-дисульфокислоты (IVa). Аналогично получают красители (указаны исходные в-ва и цвет выкраски на целлюлозных волокнах после обработки Cu-солями): из 27,2 ч. III, 51,2 ч. 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислоты (V) и II, от серого до черного; из 27,2 ч. III, смеси 25,6 ч. V и 25,6 ч. IV и II, темно-синие; из 33,2 ч. Na-соли 4,4′-диаминодифенил-3,3′-дигликолевой к-ты, 51,2 ч. IV и 29 ч. II, темно-синие; при замене в последнем красителе IV на V, зеленовато-черный. В красильную ванну, содержащую в 4000 ч. воды 3 ч. красителя [из III, IV (или IVa, или V) и II] и 2 ч. безводн. соды вводят при 50° 100 ч. хлопка, в течение 20 мин. нагревают до 90—95°, прибавляют 40 ч. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, красят 30 мин. при 90—100°, охлаждают до 70°, при нейтр. р-ции прибавляют 2 ч. CuNa-соли винной к-ты, нагревают 30 мин. при 80° и промывают холодной водой, получают темно-синюю окраску с хорошей прочностью к стирке и свету. О. Славина

69870 П. 1-амино-2-трифторметил- 4 -фениламиноантрахиноны. Дикки, Таун (1-amino-2-trifluoromethyl-4-phenylaminoanthraquinone compounds. Dickey Joseph B., Towne Edmund B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2724716, 22.11.55

Зеленовато-синие антрахиноновые красители для ацетилцеллюлозных волокон, являющиеся 1-амино-2-трифторметил-4-анилиноантрахинонами, у которых фенильный остаток замещен группой — $(OCH_2CH_2)_n$ OH ($n = 3$, 4, 5 или 6), получают обработкой 1-амино-2-трифторметил-4-бромантрахинона (I) первичными ариламинами общей ф-лы $NH_2—C_6H_4—(OCH_2CH_2)_nOH$. Смесь 6,4 г I, 5,7 г *п*-(2-оксиэтоксиэтоксиэтокси)-анилина, 2 г K-ацетата 0,2 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 32 *мл* бутилового спирта кипятят 3,5 часа, охлаждают и при размешивании выливают в 1 *л* холодной воды, фильтруют, сушат и кристаллизуют из кипящего ксилола, получают 1-амино-2-трифторметил-4-[*п*-(2-оксиэтоксиэтоксиэтоксиэтокси)-анилино]-антрахинон, т. пл. 99—103°. Аналогично из I и соответствующих оксиалкоксианилинов получают следующие красители: 1-амино-2-трифторметил- 4 -[*п*-(2-оксиэтоксиэтоксиэтокси)-анилино]-антрахинон, т. пл. 12—17°; 1-амино-2-трифторметил-4-[*о*-(2 - оксиэтоксиэтоксиэтокси)-анилино]-антрахинон, т. пл. 127—132°; 1-амино-2-трифторметил-4-[*п*-2-оксиэтоксиэтоксиэтоксиэтоксиэтокси)- анилино]- антрахинон, 1-амино-2-трифторметил-4-[*п*-(2-оксиэтоксиэтоксиэтоксиэтоксиэтокси)-анилино]-антрахинон, 1-амино-2-трифторметил- 4- [*п*-(2- оксиэтоксиэтоксиэтоксиэтоксиэтоксиэтокси)-анилино]-антрахинон, 1-амино-2-трифторметил-4-[*м*-(2-оксиэтоксиэтоксиэтокси)-анилино]- антрахинон и 1-амино-2-трифторметил-4-[*о*-(2-оксиэтоксиэтоксиэтокси)-анилино]-антрахинон. В. Уфимцев

69871 П. Цианиновые красители (Cyanine dyes) Ilford, Ltd]. Англ. пат. 734792, 10.08.55

Патентуются цианиновые красители общих ф-л (I и II) $(R^5)(X)N(D')=(CH—CH)_n=C—CH=C—N(R^3)—C(R^1)(R^2)—C(SR^4)=N$ (I) $R^6—N(D)—CO—C=C—N(R^3)—C(R^1)(R^2)—C(SR^4)=N$ (II) (R^1 и R^2— углеводородные остатки или совместно они образуют алифатич. карбоциклич. систему; R^3, R^4 и R^5 — алкил; R^6 — углеводородный остаток или связан через атомы C и N с атомом C в D; X — анион; $n = 0$ или 1 : D и D′ — 5- или 6-членный гетероцикл). I или II получают конденсацией соединения общей ф-лы $R^4S—C=N(R^3)(X)—C(R^1)(R^2)—C(SR_4)=N$ (III) с соединением общей ф-лы $CH_3—C(D')=(CH—CH)_n=N(R^5)(X)$ или $R^6—N(D)—CO—CH_2$ в присутствии основания; причем в случае применения сильного основания исходные в-ва берут в эквимолекулярных соотношениях. Вместо четвертичной соли иминазоленина ф-лы III можно применить его основание вместе с эквивалент-

ным кол-вом R^3X, а в случае монометинового красителя ф-лы I может быть применено свободное основание гетероциклич. соединения, содержащего CH_3-группу, вместе с 2 молями R^3X (если $R^3 = R^5$). R^1 и R^2 являются, преимущественно, CH_3 или C_2H_5, но могут также быть бензил или фенил или совместно образуют циклопентаметиленовое кольцо. R^3 и R^4 — преимущественно, оба CH_3 или оба C_2H_5. R^6 — преимущественно, алкил или фенил. D^1 может составлять часть кольца тиазола, бензтиазола, бензоксазола, бензселеназола, нафтотиазола, хинолина, индоленина или тиазолина, карбоциклич. кольца которых могут содержать заместители, напр. алкил, арил, алкоксил или галоид. D может составлять часть кольца роданина, пиразолона-5 или тиазолидона или вместе с R^6 образовать 2,3-(бензиминазо-2′,1′)-4-тиазолидоновое кольцо. В дополнительном описании указано также получение цианиновых красителей общих ф-л (IV или V), соответствующих ф-лам (I или II), но в которых группы $>N—R^3$ и $>C(R^1)R^2$ обменены местами. Для ф-л IV и V дополнительно к прежним вышепоименованным обозначениям указано: R^3 и R^4 — углеводородные остатки; R^5 — аралкил, оксиалкил или карбоксиалкил; D′— часть кольца тиазола, оксазола, селеназола и их бензольных, нафталиновых, аценафтеновых и антраценовых гомологов, пиридина и его полициклич. гомологов, диазинов, диазолов, оксазолинов, селеназолинов или пиразоленинов, которые могут быть замещены амино-, окси- или метилендиоксигруппами; D — оксароданин, оксидолы, гидантоин, тигидантоин, псевдогидантоин или псевдотиогидантоин. Найдено, что тиоэфирная группа, находящаяся в положении 2 в-ва ф-лы III является неактивной, а в положении 4 — реакционной. Красители ф-л I, II, IV и V применяются для сенсибилизации фотографич. галоидосеребряных эмульсий. 5,5-диметил-2,4-диметилтиоиминазоленин получают обработкой р-ра 5,5-диметилдитиогидантоина в водн. NaOH диметилсульфатом и извлечением эфиром; полученное основание кипячением с CH_3J превращают в соответствующую четвертичную соль. Аналогично получают следующие основания и их соли: 5,5-диэтил-, 5,5-циклопентаметилен-, 5,5-циклотетраметилен-, 5-бензил-5-метил-, и 5,5-дифенил-2,4-диметилтиоиминазоленины и 5,5-диметил-2,4-диэтилтиоиминазоленин. В. Н. Уфимцев

См. также: Поляризующиеся азокрасители: красители со скрещенными поглощающими системами 68184. Цианиновые красители 68900, 68901.

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *О. В. Матвеева, А. И. Матецкий*

69872. Связь между строением модификаций целлюлозы хлопка и качеством хлопчатобумажных изделий. Скотт (Conséquences des modifications de structure de la cellulose de coton sur les qualités des produits cotonniers. Scott Walter M.), Monit. text., 1956, 18, № 1, 27, 29, 31, 33, 35, 37; № 2, 52, 55, 57, 59, 61 (франц.)

Обзор. Библ. 38 назв. Д. К.

69873. Действие химических реагентов на текстильные волокна. Часть I (А). Целлюлозные волокна. Хауитт (The chemical attack of textile fibres. Part I (A). Cellulosic fibres. Howitt F. O.), J. Text. Inst. Proc., 1956, 47, № 11, P909—P933 (англ.)

Рассматривается взаимодействие целлюлозы с: 1) к-тами (гидролитич. действие, образование сложных эфиров к-т: HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, HCOOH, CH_3COOH, высших жирных к-т, других органич. к-т); 2) щелочами (NaOH, KOH, NH_4OH, $[(CH_3)_4N]OH$ и другими четырехзамещенными аммониевыми основаниями, медноаммиачным р-ром и др.); 3) окислителями (гипохлоритами, солями йодной к-ты, перекисями, бихроматом; 4) восстановителями; 5) р-рами солей; 6) органич. р-рителями; 7) другими реагентами (образование простых эфиров и аминопроизводных целлюлозы). Кратко затрагивается вопрос о кристаллич. и аморфном строении целлюлозы. С. Светов

69874. Распознавание джута и других растительных волокон по содержанию ацетильных групп. Соутар, Брайден (Differentiation of jute and other vegetable fibres by acetyl content. Soutar T. H., Bryden Margaret), J. Text. Inst., 1955, 46, № 8, T521—T528 (англ.)

Анализ различных растительных волокон показал, что между содержанием в них ацетильных групп (АГ) и гемицеллюлозы существует прямолинейная зависимость, что может быть использовано для целей их распознавания. Так, содержание АГ составляет (в *мг-экв* CH_3COOH на 100 *г* сухого волокна): для джута 92; для волокон *Hibiscus* 98 (нижний предел). Возможно также по этому показателю отличать разновидности джута *Carhorus olitorius* и *Corchorus capsularis*, так как для первой из них характерно значительно большее содержание АГ. На основании определения этого показателя (для чего приводится описание уточненной методики) можно также установить, подвергался ли исследуемый джут щел. обработкам. А. Я.

69875. Связь между прочностью лубяных волокон и их физическими и химическими свойствами. Бетрабет (Intrinsic strength of bast fibres in relation to their physical and chemical properties. Betrabet S. M.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C)15, № 11, 671—672 (англ.)

Сопоставлены величины разрывного напряжения в *г/денье*, удлинения при разрыве, длины элементарной клетки *l*, ее диаметра *d* и соотношения *l/d* с одной стороны, и зольности, содержания целлюлозы, лигнина, жиров и восков, азота — с другой стороны, для 16 разновидностей индийских лубяных волокон. Предварительное суждение о прочности волокон может быть составлено по величине *l/d*: большее значение этого соотношения соответствует большей прочности. Как правило, возрастанию прочности соответствует увеличение *l*, повышение *l/d*, увеличение содержания целлюлозы и уменьшение содржания жиров, восков и азота. Л. Беленький

69876. Исследование волокон шерсти овец, пораженных глистами. Часть I. Химические свойства. Симидзу, Кобаяси (肝蛭（カンテツ）に犯された緬羊の毛質に關する研究. 第 1 報. 化學的知見について. 清水周, 小林尚一), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 10, 727—731 (японск.; рез. англ.)

Сопоставление результатов хим. исследования образцов 13 видов японской шерсти (I) и австралийской мериносовой шерсти (II) показало, что в I содержание жира меньше, чем во II. I отличается также относительно меньшим содержанием общего азота и азота диаминокислот и большим содержанием амидного азота и азота моноаминокислот. Содержание серы в I несколько меньше, а кол-во тирозина составляет 3,3—6,4%. А. Матецкий

69877. Новые данные о дифференцированном окрашивании шерсти в результате ее двухстворчатого строения. Дъюсенбери, Ко (Differential dyeing as an indicator of bilateral structure in wool: new findings. Dusenbury Joseph H., Coe Arthur B.), Text. Res. J., 1955, 25, № 4, 354—358 (англ.)

Новые данные об отличиях в реакционной способности орто- и паракортекса шерстяного волокна подтвер-

ждают, что первый окрашивается в большей степени, чем второй, как кислотными, так и основными красителями. Это объясняется большей доступностью ортокортекса для реагентов, а не отличиями в числе групп, способных к взаимодействию с красителями, как это предполагалось ранее. Е. Токарь

69878. **Некоторые наблюдения над поглощением щелочи кератином шерсти из водных растворов карбоната и бикарбоната натрия. Харкер** (Some observation on the absorption of alkali by wool keratin from aqueous solutions of sodium carbonate and bicarbonate. Harker R. P.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, **73**, № 1, 17—20, 21—23 (англ.)

Образцы шерсти после спец. подготовки обрабатывали в р-рах Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ до равновесия в условиях, близких к производственным. Результаты оценивали по pH водн. вытяжек из исследуемых образцов шерсти после щел. обработок. Результаты измерений pH сопоставляли с данными pH, подсчитанными теоретически. Графически представлено влияние на pH водн. вытяжек: 1) модуля равновесного р-ра; 2) т-ры; 3) времени погружения; 4) конц-ии р-ра. А. Болденко

69879. **Взаимодействие 1,5-дифтор-2,4-динитробензола и шерсти с образованием поперечных мостиков и идентификация продуктов реакции. Цан, Мейенхофер** (Brückenreaktion von 1,5-Difluor-2,4-dinitrobenzol mit Wolle und Identifizierung der Reaktionsprodukte. Zahn H., Meienhofer J.), Melliand Textilber., 1956, **37**, № 4, 432—433 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Установлено, что р-ция дифтординитробензола с шерстью является лишь в некоторой части монофункциональной, а в основном характеризуется как бифункциональная. Впервые хим. методами с помощью хроматографии показано, что при этом образуются поперечные мостики между остатками лизина и тирозина. А. Матецкий

69880. **Атмосферные и другие окислительные воздействия в процессах шерстяного производства. II, III.**— (Atmospheric and other oxidation effects in wool processing. II, III.—), Wool Rec. and Text. World, 1955, **87**, № 2385, 211—212; № 2386, 272—273 (англ.)

Появление желтого оттенка на шерсти через некоторое время после отбелки SO_2 может быть вызвано окислением загрязнений имевшихся на волокне и обесцвеченных в процессе отбелки, или полимеризацией остатков замасливателя. При обработке шерстяных изделий хлористым сульфурилом для придания безусадочности отмечено каталитич. действие сопутствующего окислительного процесса. Обработка является мало эффективной на обезжиренной и свободной от мыла шерсти. Напр. необработанный образец дает усадку в валке 43%, обезжиренный и свободный от мыла дает усадку 25%, после обработки хлористым сульфурилом усадка составляла 3%, а у образца, предварительно обработанного олеиновой к-той и затем хлористым сульфурилом, эффект безусадочности заключался в увеличении после валки длины на 7%. Часть I см. РЖХим, 1956, 79319. Е. Токарь

69881. **Влияние атмосферных условий на гардинные ткани. Ольденрот** (Atmosphärische Einflüsse auf Vorhangstoffe. Oldenroth O.), Wäscherei-Techn. und- Chem., 1957, **10**, № 2, 106 (нем.)

Прочность освещенной части гардин (Г) уменьшается в ~ 4 раза по сравнению с неосвещенной. На прочность Г влияют также находящиеся в воздухе серусодержащие соединения, превращающиеся на Г в H_2SO_4. Исследования водн. вытяжек из Г после экспозиции показали, что они имеют сильно кислую р-цию. Поэтому не следует относить наблюдаемое часто разрушение Г за счет повреждений при их стирке. Ф. Неволин

69882. **Научный прогресс и современная текстильно-химическая технология. Жердик** (Napredak znanosti i moderna tekstilno-kemijska tehnologija. Zerdik Mladen), Tekstil, 1956, **5**, № 9, 729—736 (сербохорв.; рез. нем., англ., франц.)

69883. **Новые достижения в Англии в области производства технических текстильных изделий. Лейниган** (Producing textiles for industry Recent technological advances in England. Lanigan Hector), Indian Text. J. 1956, **66**, № 790, 609—611 (англ.)

В Англии из общих ресурсов текстильных волокон 40% перерабатывают в технич. изделия, 40% для одежды и остальные 20% для декоративных целей. За счет развития новых принципов конструирования тканей и широкого использования новых разновидностей искусств. и синтетич. волокон созданы новые типы технич. изделий. Приведен ряд примеров. Н. Цветков

69884. **Новые достижения в шерстяной промышленности. Картер** (Les récents progrès réalisés dans l'industrie lainière. Carter), Teintex, 1956, **21**, № 3, 195, 196, 199, 201, 202 (франц.)

Приведено краткое описание новинок на выставке в Париже (январь 1956 г.): вымывающаяся при мойке краска для таврения овец, составы и способы для антистатич. обработки шерсти, способы резервирования шерсти для получения двухцветных эффектов при крашении, способы придания несвойлачиваемости и снижения усадки. А. Матецкий

69885. **Шерстяное производство в США и в Европе. Стейнер** (Wool processing here and abroad. Steiner F. G.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 7, P212—P215 (англ.)

В Европе крашение проводят преимущественно в ленте, в США — в пряже. Значительный интерес представляют применяемые в Европе методы крашения при т-ре свыше 100°, а также новые группы красителей типа иргалановых и цибалановых. Е. Токарь

69886. **Исследования в области технологии шерстяного производства в Австралии. Цан** (Einiges über die australische Wollforschung. Zahn Helmut), Textil — Praxis, 1956, **11**, № 8, 748—755 (нем.)

Сведения о н.-и. учреждениях и их тематике. Обзор некоторых докладов, прочитанных на проведенной в 1955 г. в Австралии международной конференции. А. Матецкий

69887. **Преспективы развития в Народной Польше красильно-отделочного производства. Розенталь** (Perspektywy rozwojowe wykończalnictwa w Polsce Ludowej. Rozental S.), Przem. włókienniczy, 1954, **8**, № 4, 114—116 (польск.)

Обзор состояния красильно-отделочного произ-ва в ПНР и направлений дальнейшего его развития (применение хлорирования, упрочнения окрасок, однохромового метода крашения, цветных резервов кубовыми красителями под черный анилин, спец. методов аппретирования, печатания пигментными и сернистыми красителями и др.). W. Tuszko

69888. **Значение атмосферной влаги и производственной воды в текстильной промышленности. Парикх** (Place of water in textile industry. Parikh J. D.), Digest, 1957, **17**, № 3, 161—165 (англ.)

69889. **Перекись водорода и беление текстильных волокон. Капрон** (L'eau oxygenée et le blanchiment des fibres textiles. Capron Gustave), Rev. textilis, 1956, **12**, № 8, 11—12, 14, 16—17, (франц.)

H_2O_2 получают действием к-т на перекиси Na или Ba и электролитич. методом. На устойчивость H_2O_2 при белении влияют: т-ра и pH р-ра, хим. природа стабилизатора и обрабатываемых волокон, качество воды, материал оборудования. Повышенная т-ра и значения pH > 8 способствуют разложению H_2O_2. Хорошими стаби-

лизаторами являются силикат и пирофосфат Na. Большинство металлов активизирует разложение H_2O_2. Для изготовления оборудования для беления H_2O_2 рекомендуются кислотоупорная сталь с 18% Ni и алюминий. Выпускаются также препараты H_2O_2 в твердом виде (лапидрол, гиперол, пергидрит, ортизон и другие), напр. следующего состава (в %): H_2O_2 34; мочевины 65,92; лимонной к-ты 0,08. Ф. Неволин

69890. **Проблема материалов для аппаратуры при белении хлоритами. Дёрфель** (Werkstoffprobleme bei der Chloritbleiche. Dörfel E.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 3, 285—289 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для покрытия отжимных валов при белении хлоритами (I) рекомендуется миполам (сополимер винилакрилата и винилхлорида), проявляющий устойчивость к I, высокую мех. прочность и способность приклеиваться. Имеется и ряд других синтетич. смол, применимых для этой цели, напр. тефлоны (политетрафторэтилен), а также полиэфиры с наполнителями (асбест, стеклянное волокно и др.). Нержавеющие стали (18% Cr, 10% Ni с Mo или без него) корродируют под действием I, причем сталь V4A корродирует меньше, чем V2A. Введение в р-ры I фосфатов не устраняет коррозии, но в результате комплексообразования снижает вредное каталитич. действие Fe. Коррозия минимальна, если активирование I производится HCOOH в присутствии Na_2HPO_4; несколько худшие результаты достигаются при использовании добавки $NaNO_3$. В. Штуцер

69891. **Эластические свойства хлопчатобумажных пряжи и тканей, мерсеризованных без натяжения. Голдтуэйт, Мерфи** (Special elastic properties of cotton yarn and cloth mercerized without tension. Goldthwait Charles F., Murphy Alton L.), Text. Res. J., 1955, 25, № 1, 47—57 (англ.)

Мерсеризация без натяжения (МБН) вызывает значительную усадку при повышении растяжимости и эластичности. Эти изменения проявляются в наибольшей мере в тканях открытого переплетения при малых нагрузках. Процесс МБН особо важен в произ-ве эластичной марли, бинтов, а также тяжелых тканей, служащих подкладкой для различных эластичных покрытий. З. Панфилова

69892. **Химические методы получения котонина в котлах без давления. Слухоцкая** (Chemiczne metody otrzymywania kotoniny w kotłach bezciśnieniowych. Słuchocka Zofia), Prace Inst. przem. włókien łykow., 1956, 4, № 2, 14—20 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследовано влияние на процесс котонизации пакли льна-долгунца и масличного льна применения: NaOH, $NaHSO_3$, ионов Na^+, Zn^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} и поверхностноактивных в-в. Выявлено положительное влияние $NaHSO_3$ и мыла. Рекомендуется применение р-ра с содержанием в расчете на 1 *кг* волокна: 150—200 *г* NaOH; 25—30 *г* $NaHSO_3$; 1—3 *г* мыла при длительности обработки 60—90 мин. И. Фодиман

69893. **Химические методы производства котонина в котлах под давлением. Ях** (Metody chemiczne prodyckji kotoniny w kotłach ciśnieniowych. Jach Konrad), Prace Inst. przem. włókien łykow., 1956, 4, № 2, 21—24; Przew. włokienniczy, 1956, 10, № 3, Biul Inst. Przem. włokien. łykowych, 5—6 (польск.; рез. русск., англ.)

Лабораторное исследование процесса котонизации пакли зеленого луба, льна обычной биохим. обработки, угаров из-под кардной машины показало, что лучшие результаты дает обработка под давл. 2—3 *атм* при расходе на 1 *кг* сырья: NaOH 60—125 *г*, мыла 2—10 *г*, $ZnCl_2$ 1 *г*. Для зеленого луба целесообразно добавлять Na_2S. Исследованы и даны оптимальные условия беления котонина действием NaClO. И. Фодиман

69894. **Шлихтование пряжи, выработанной из штапельного волокна на хлопкопрядильном оборудовании. Брадбери** (The sizing of spun yarns containing man-made fibres spun on the cotton system. Bradbury E.), J. Text. Inst. Proc., 1956, 47, № 8, P619—P637 (англ.)

Шлихты на основе крахмала (К) удаляются с ткани при действии ферментов тем легче и полнее, чем быстрее проведена сушка после шлихтования, так как при медленной сушке идет старение К. Разница в скорости средних и крайних нитей основы в ряде случаев порождает неравномерность их натяжения, что для тканей из вискозного волокна может приводить к более слабому накрашиванию кромочных участков ткани по сравнению с серединой. Тамариндовый порошок из *Tamarindus indica*, недавно вошедший в употребление вместо крахмала, облегчает расшлихтовку, что важно для тканей из вискозного волокна. Шлихты на основе К обладают недостаточной адгезией к найлону. Адгезию можно увеличить, добавляя к К полиакриловую к-ту или поливиниловый спирт, удаляемые к тому же с ткани легче, чем К. В шлихту для найлона полезно вводить замасливатели и лучше всего 8% спермацета. В. Штуцер

69895. **Экстрагирование шерсти летучими растворителями. Кюнель** (Über die Extraktion der Rohwolle mit flüchtigen Lösemitteln. Kühnel K.), Textil-Praxis, 1956, II, № 5, 477—480 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При сопоставлении имеющихся данных о технологич. особенностях и масштабах использования обычно применяемого метода мыльно-щелочной мойки шерсти и ее экстрагирования органич. р-рителями выявляется, что, хотя в последние годы созданы два новых способа экстрагирования шерсти (в Австралии и в Швеция), ранее существовавшие в США установки подобного типа не эксплуатируются. А. Матецкий

69896. **Вещества для замасливания шерсти. Чичич** (Sredstva za maščenje vune. Čičić Sulejman), Tekstil. ind., 1955, 3, № 4—5, 17—24 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Обзор. З. Б.

69897. **Новый опыт применения коллоидного силиката в камвольном прядении. Салаи** (Újabb tapasztalatok a szilikát-kolloid féfűstonodai alkalmazása körül. Szalai Pál), Magyar textiltechn., 1956, № 7, 255—256 (венг.)

При применении в замасливании смесей в камвольном прядении (0,022 вес. %) препарата юлипона (колл. SiO_2) число обрывов пряжи (с содержанием 70% шерсти) уменьшилось: в прядении — на величины от 9,3% (пряжа № 44/2) до 25,6% (№ 40/2), в трощении — от 25,2% до 41,3%. Прочность пряжи повысилась на величины от 2,6% (№ 44/2) до 9,3% (№ 28/2). Г. Юдкович

69898. **Фотохимическое окисление шерсти в присутствии флуоресцирующих веществ. Грехэм, Стейтем** (The photochemical oxidation of wool in the presence of fluorescent compounds. Graham D. R., Statham K. W.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1956, 72, № 9, 434—438 (англ.)

Шерсть, отбеленная H_2O_2 или SO_2 в присутствии флуоресцирующих в-в (ФВ), приобретает под действием солнечного света желто-коричневую окраску, причем степень проявления и скорость этих изменений заметно превышает наблюдаемые для экспонированных образцов шерсти неотбеленной или отбеленной в отсутствие ФВ. Серией проведенных опытов показано, что окрашивание шерсти связано с окислением содержащегося в ней триптофана (Т) и не зависит от разновидности ФВ. Р-ция, по-видимому, протекает в 2 стадии. Сначала Т под действием УФ-лучей, уси-

ливаемым в присутствии ФВ, переводится в более активное состояние за счет выделения Т в виде свободной аминокислоты или пептидов. Это происходит в результате передачи части энергии ФВ, возбужденного УФ-облучением, непосредственно шерсти вблизи участков расположения в цепях триптофановых остатков. Действие H_2O_2 вызывает затем окисление Т и появление окраски. А. Болденко

69899. **Зависимость между валкоспособностью шерсти и свойствами одиночного волокна. Вегт, Схюринга** (The relation between wool felting and single — fiber properties. Vegt A. K. van der, Schuringa G. J.), Text. Res. J., 1956, **26**, № 1, 9—16 (англ.)

Образцы шерстяной пряжи были подвергнуты валке после ряда хим. обработок, изменяющих в различной степени коэф. трения волокон. В другой серии опытов валка проводилась в спец. подбираемых водн. р-рах, изменяющих жесткость волокон. Установлено, что, если действующие на волокна силы меньше величины трения волокон при их движении в направлении расположения чешуек, то усадки не происходит. При обратном соотношении указанных сил наблюдаемая за определенное время усадка прямо пропорциональна разности между величинами приложенного усилия и трения волокон и обратно пропорциональна показателю модуля Юнга волокон. В случаях, когда механич. воздействие на волокна превосходит по величине трение волокон при движении в направлении, противоположном расположению чешуек, усадка почти независима от величины усилия. А. Матецкий

69900. **Влияние крашения на постоянное фиксирование волокон шерсти. Часть I. Влияние кислотных красителей. Окадзима, Кикути** (羊毛のパーマネントセットに及ぼす染色の影響. I. 酸性染料による染色の影響. 岡島三郎, 菊池京子), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1956, **12**, № 12, 899—902 (японск.; рез. англ.)

На основании исследования образцов шерсти, окрашенных красителями кислотным антрацен красным 3BL и бриллиантализарин синим прочным к валке G, установлено, что крашение оказывает лишь незначительное влияние на эффект фиксирования волокон шерсти, подвергнутых тщательной промывке после крашения и заварке в воде при pH 9,2. А. Матецкий

69901. **Теории крашения. II. Процессы крашения в действии. Тернер** (Theories of dyeing. II. Dyeing processes in action. Turner H. A.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 2, 96—104 (англ.)

Обзор современных физ.-хим. представлений о процессах крашения. Рассмотрена динамика крашения: скорость накрашивания, диффузия красителя в окрашиваемый материал, понятие о потенциальном барьере и его преодолении. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 20674. Л. Беленький

69902. **Крашение при высокой температуре. Теоретические основы. Доминго-Ферре** (Tintura a alta temperatura. Sus fundamentos teóricos. Domingo Ferré D. Manuel), Ingenieria text., 1955, **22**, № 117, 503, 505, 507—511, 513, 515, 516 (исп.)

Высокая (100—120°) т-ра при крашении способствует адсорбции красителя, ускоряет процесс и способствует выравниванию. Высокотемпературное крашение (ВТК) проводят в водн. р-ре, находящемся в замкнутой системе под давлением, создаваемым напорным насосом. Давление и циркуляция красящего р-ра должны быть строго постоянными, модуль ванны — невысоким. Образование свободных каналов в окрашиваемом материале недопустимо. Для ВТК применяют красители: прямые (некоторые > 100° разрушаются; время крашения для всех должно быть как можно короче); кубовые (устойчивость зависит от восстановительного потенциала ванны и с повышением т-ры падает); кислотные и хромовые. Из волокон наиболее устойчив при высоких т-рах хлопок, наименее — шерсть (требует т-ры не свыше 105°, pH 3,3—3,5, крашение не дольше 20—25 мин.). Вискозное и ацетатное волокна при 100—120° чувствительны к щел. р-рам (деградируют, теряют блеск). Для найлона возможно использование HCOOH и CH_3COOH, но не H_2SO_4 и не Na_3PO_4, а орлон и дакрон требуют предварительной стабилизации при т-ре на 10—15° выше т-ры крашения. З. Бобырь

69903. **Крашение целлюлозных волокон при температуре выше 100°. Вила-Бакес** (La tintura de fibras celulósicas a temperatura superior a 100° C. Vila Baqués D. Juan), Ingenieria text., 1955, **22**, № 117, 517—519, 521, 523—527, 531—534 (исп.)

Исследованы в условиях крашения природных и искусств. целлюлозных волокон прямыми и кубовыми красителями (К) при значениях т-ры > 100° устойчивость К, прочность волокон, факторы, влияющие на крашение (pH ванны, длительность обработки, характер электролита). Для прямых К (диазаминовых, купрофиксных, резофиксных) установлено, что их устойчивость при высокой т-ре зависит от pH, для снижения которого рекомендуется добавка $(NH_4)_2SO_4$; прочность волокна в отсутствие окислителей не изменяется при 120°; наибольшее выравнивание отмечается при 90—130°. Большинство прямых К дает вполне удовлетворительную окраску. Из кубовых К лишь немногие устойчивы при 90—120°; такие К вводят в ванну при 120° в виде тонко диспергированного пигмента, эта т-ра поддерживается 5—10 мин., затем медленно снижается до 50—60°. Для вискозного волокна опасность деградации больше, чем для природного. Высокотемпературное крашение особенно пригодно для очень плотных бобин, туго скрученных нитей и т. д., когда обычные методы крашения не дают хороших результатов. З. Бобырь

69904. **Новое в крашении прямыми красителями по непрерывному методу. Вегман** (Neuere Aspekte in der Continuefärberei mit substantiven Farbstoffen. Wegmann J.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1956, **11**, № 4, 176—190 (нем.)

Содержащие Cu полиазокрасители образуют с некоторыми аминами нестойкие комплексные соединения, легко диффундирующие и равномерно распределяющиеся на ткани в условиях крашения по непрерывному способу. При фиксации красителей запариванием указанные комплексные соединения разрушаются, амины при промывке удаляются с волокна и в результате достигается требующаяся окраска ткани. Н. Абрамова

69905. **Влияние на окраски прямыми красителями катионактивных упрочняющих препаратов. Шенрок** (Einfluss kationaktiver Farbstoff — Fixiermittel auf substantive Färbungen. Schönrock Günter), Textil — Praxis, 1956, **11**, № 3, 275—278 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Катионактивные упрочняющие препараты (УП) неодинаково повышают прочность к мокрым обработкам окрасок прямыми красителями (К) различных марок. При использовании смесей следует подбирать К, примерно в равной степени упрочняемые применяемым УП. Следует учитывать также возможность изменения оттенка окрасок отдельными К при их упрочнении. Все катионактивные УП вызывают снижение прочности окрасок к свету. Н. Абрамова

69906. **Устранение свободного анилина из рецептов, применяемых при крашении и печатании тканей анилиновым черным. Асьцик** (Usunięcie wolnej analizy z przepisów używanych przy barwieniu i drukowaniu tkanin czernią anilinową. Aścik Kazi-

mierz), Przem. włókien niczny, 1956, **10**, № 5, 253—256 (польск.)

Для устранения свободного анилина (I) из р-ров анилинового черного из-за его летучести при сушке и в зрельнике разработан рецепт, в котором свободный I заменяют неоколамином 2R (II). Рецепт (в *г*): анилиновой соли 70, хлората натрия 28, ферроцианида калия 50; II с глицерином в отношении 1 : 1—25, воды 827. Состав II (в *г*): *п*-фенилендиамина 100, *м*-фенилендиамина 80, роданида аммония 300, воды 520. Полупроизводственные опыты дали положительные результаты (потеря прочности ткани лишь 4,4%).

M. Kowalski

69907. **Влияние основности красителя и кислоты на крашение шерсти. Леви** (Wool dyeing-effect of dye and acid valence. Levy Joseph B.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, **45**, № 8, 223—226 (англ.)

Результаты лабор. крашения ряда образцов очищ. шерстяной ленты кислотными красителями (К) калькоцид ализариновыми синими SE и SAPX с содержанием соответственно одной и двух сульфогрупп в присутствии HCl и NaCl, а также H_2SO_4 и Na_2SO_4 показали, что основность к-ты оказывает большее влияние на скорость процесса, чем основность К. Наибольшее выбирание К наблюдается при максим. величине соотношения, основностей К и к-ты (напр. при 2-основном К и одноосновной к-те). Наибольшая скорость крашения достигается в случае, когда величина произведения значений основности К и к-ты наименьшая, напр. при одноосновных к-те и К. Подтверждена применимость к процессу крашения шерсти кислотными К закона диффузии Фика при стационарном потоке.

С. Светов

69908. **Исследование фотохимии красителей на протеинах и других субстратах. Камминг, Джайлс, Мак-Ичран** (A study of the photochemistry of dyes on proteins and other substrates. Cumming J. W., Giles C. H., McEachran A. E., Miss), J. Soc. Dyers and Colourists, 1956, **72**, № 8, 373—381 (англ.)

Для проверки окислительно-восстановительного механизма процесса выцветания кислотных и основных красителей (К) в водн. р-рах и на пленках желатины и метилэтилцеллюлозы подвергнуты выцветанию препараты 17 очищ. К (13 кислотных — сульфированные оксиазокрасители, дифенилнафтилметановые, трифенилметановые и 4 основных — трифенилметановые и ксантеновые) при экспозиции на лампе «Osira», 400 *вт*. Для выяснения роли отдельных белков в пленки метилэтилцеллюлозы вводились гистидин, триптофан и тирозин. Механизм р-ции контролировался путем определения скорости фотохим. деградации, сравнения спектров поглощения облученных К и соответствующих продуктов их окисления и восстановления и хроматографич. исследования продуктов деградации, экстрагированных из пленок после экспозиции. Подтверждены литературные данные о том, что нормальный процесс выцветания на непротеиновых субстратах представляет фотохим. окисление с участием К, воды и кислорода. Фотохим. деградация субстрата протекает параллельно и независимо от К. Показано, что на белковых субстратах, по крайней мере, в начальных стадиях, выцветание характеризуется наличием фотохим. восстановления, в котором принимают непосредственное участие отдельные компоненты белков (напр., боковые цепи гистидина). Определены относительные скорости выцветания кислотных и основных К и исследована роль отдельных заместителей (—OCH_3, —Cl, —NO_2 и т. д.) в орто- и пара-положениях.

Л. Беленький

69909. **Крашение шерсти и ее смесей при температурах свыше 100°. Вила-Бакес** (La tintura de la lana y de sus mezclas a temperatura superior a 100° C. Vila Baqués D. Juan), Ingenieria text., 1955, **22**, № 117, 554—555, 557—559, 561—566 (исп.)

Лабораторные и производственные опыты показывают, что крашение шерсти при т-ре > 100° вполне возможно и значительно ускоряет процесс. При этом нужно избегать нейтр. и слишком кислых ванн, удерживая pH возможно ближе к изоэлектрич. точке шерсти (~4,8); поддерживать т-ру < 108° и не затягивать крашения дольше 45 мин. Крашение смесей шерсти с искусств. волокнами мало изучено и для них рекомендуется т-ра не выше 100°. Для смесей с целлюлозными волокнами нужно подбирать смесь прямых и кислотных красителей в слабокислой ванне; для смесей с полиамидными волокнами рекомендуются ксиленовые красители и выравниватель резолин-В, способствующие однотонному окрашиванию обоих компонентов, а также смесь метомегахромовых и ланазиновых красителей. Для смесей шерсти с мериновой т-ра > 100° вообще недопустима.

З. Бобырь

69910. **Способ непрерывного крашения ленты. Кларк** (Continuous ribbon dyeing. Clarke L. J.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 1, 26—28 (англ.)

Разработан непрерывный способ крашения ленты путем введения питающего р-ра через сопла, расположенные по ширине ванны. Этим достигается турбулентное движение красильного р-ра с большой скоростью и выравнивание конц-ии по всему его объему, что влияет на диффузию красителя в волокно и на связывание его с волокном и, следовательно, на скорость крашения и равномерность окраски.

Е. Токарь

69911. **Крашение шерстяного лоскута. Хорнунг, Секер** (Tépés elött vagy után színezzük a gyapjúrongyokat. Hornung József, Szekér Kálmán), Magyar textiltechn., 1956, № 6, 225—227 (венг.)

Расхождения между показателями прочности и растяжимости пряжи из шерстяного лоскута, окрашенного параллельно до и после разработки на волчках, не превышают ошибки опыта. Штапельные диаграммы волокон также не обнаруживают существенного отличия. Поэтому при выборе места крашения лоскута следует основываться на данных экономики.

Г. Юдкович

69912. **Предварительная обработка и крашение лоскута. Фрише** (Vorbehandlung und Färben von Reißwollmaterial. Frische Julius), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, **5**, № 5, 319—321 (нем.)

Лоскут, направляемый на переработку в регенерированную шерсть, предварительно тщательно промывают (2—3 *г/л* вофапона AH конц. и 0,5—1 *мл/л* NH_4OH; 45—50°), обесцвечивают (3—4% декролина и 1—2% HCOOH), а затем окрашивают. Для крашения применяют преимущественно вегановые, вегановые прочные или веганметахромовые красители.

Е. Токарь

69913. **Хорошо выравнивающиеся, прочные к свету кислотные красители для шерсти. Вебер** (Die hochlichtechten Egalisierungsfarbstoffe für Wollfärbungen. Weber Franz), Prakt. Chem., 1956, **7**, № 3, 98—99 (нем.)

Указывается на красители: антралановые, супраценовые, ксиленсветопрочные, базолановые, китоновые, карболановые феноланоовые.

А. Матецкий

69914. **Крашение шерсти хромсодержащими красителями и его влияние на сохранность волокон. Робине, Михайлидис** (Teinture aux colorants chromifères et préservation de la laine. Robinet M., Michailidis N. J.), Teintex, 1956, **21**, № 3, 187, 189, 190, 193, 195 (франц.)

Сравнительные испытания образцов шерсти (р-ция Крайса, Марка, Фиртеля; определение работы растя-

жения отдельных волокон на 30%, динамометрирование пряжи до и после крашения по различным режимам) показали, что крашение в присутствии 4—8% H_2SO_4 в течение 2—4 час. вызывает повреждение шерсти, степень которого возрастает при увеличении конц-ии H_2SO_4 и длительности обработки. А. Матецкий

69915. **Новые красители для шерстяной промышленности. Гандев** (Нови багрила за вълнената индустрия. Гандев Й.), Лека промишленост, 1955, 4, № 12, 11—15 (болг.)

Значительный интерес для крашения шерстяных и смешанных изделий представляют красители: иргалановые (ИК), цибалановые (ЦК), ланазиновые (ЛК) и тетраминовые (ТК). ИК требуют нейтр. или слабокислой среды (pH 5—7), дают чистые оттенки, хорошо проникают даже в плотную ткань или пряжу, позволяют сократить время крашения; пригодны для крашения шелка и полиамидных волокон. ЦК применяют при pH 6—7 и т-ре до 85°. ТК окрашивают по однованному методу шерсть, хлопок, шелк, ацетатное и гидратцеллюлозные волокна. Некоторые марки ТК поддаются хромированию. Преимущества новых красителей заключается в экономии времени и пара, в пригодности для широкого использования в смесях, в нечувствительности к жесткой воде и к солям металлов. З. Бобырь

69916. **Прочное крашение полушерстяных тканей. Цимбауэр** Postojano bojadisanje poluvune. Zimbauer Karl), Tekstil. ind., 1955, 3, № 10-11, 12—14 (серб.)

Для крашения смешанных изделий из шерсти и целлюлозных, искусств. или синтетич. волокон применяют спец. красители (полушерстяные прочные, купрофениловые). Для лучшего выравнивания рекомендуется добавлять препарат иргазальц, для повышения прочности окраски — катионит тинофикс. З. Бобырь

69917. **К вопросу крашения полиамидных волокон при высоких температурах.**— (Zur Hochtemperatur-Färberei von Polyamidfasern.—), Ciba-Rundschau, 1956, № 126, 52—53 (нем.)

Приведены список красителей (цибацетовых, кислотных, неопиловых и цибалановых), рецептура и режим крашения. Н. Соколова

69918. **Исследование крашения найлона кислотными красителями. Часть II. Кинетика процесса. Атертон, Питерс** (Studies of the dyeing of nylon with acid dyes. Part II: Kinetics of the process. Atherton E., Peters R. H.), Text. Res. J., 1956, 26, № 7, 497—517 (англ.)

Проведены определения скорости присоединения найлоном 9 кислотных красителей (К) и 21 смеси (из двух К в каждой) при 75° и pH 3. Результаты обработаны на основе ур-ния диффузии при допущении, что скорость продвижения К в волокне пропорциональна градиенту его активности. Установлено, что при бесконечно большом модуле ванны соотношение скоростей присоединения двух К не зависит от времени, а определяется конц-ией р-ра, коэф. диффузии К, их основностью и сродством к волокну. Выявлено совпадение для каждого из двух совместно применяемых К показателей сродства, полученных расчетным путем и в результате десорбции, за исключением данных для К с различной основностью, что объясняется стерич. факторами. Результаты работы указывают пути изучения поведения К в смесях в условиях практического крашения, что обеспечит обоснованный подбор рецептуры крашения. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 20675. Н. Цветков

69919. **Применение кубовых красителей для крашения акрилана и смесей его с вискозой. Смит, Хиндл** (The application of vat dyes to acrilan and to acrilan-rayon blends. Smith Edgar D., Hindle Walter H.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, 45, № 13, P413—P415 (англ.)

При правильном режиме крашения кубовые красители (КК) дают на акрилане (А) более прочные к свету и стирке окраски, чем на хлопке или вискозе. Для крашения А, напр., в синий цвет на основе лабор. опытов разработан следующий рецепт: 5% кубового индигоидного, 10% Na_2CO_3, 10% формальдегидсульфоксилата Na, 2% мыла монополь при модуле ванны 20 : 1. Т-ру крашения поднимают постепенно от 20 до 95°, затем в течение 15 мин. до 110°. Крашение при 110° проводят в течение 30—45 мин., после чего ванну охлаждают до т-ры кипения при нормальном давлении и спускают. Окрашенное волокно затем промывают горячей проточной водой. Для антрахиноновых КК, не восстанавливающихся иногда в этих условиях, требуется добавление гидросульфита Na и NaOH, а также $NaHCO_3$ для снижения pH до 10. Окисление КК на А требует высокой т-ры и может быть совмещено с промывкой. Рекомендуется обработка 0,1% $NaBO_3$ в течение 10 мин. при 70° с последующим добавлением 0,5% моющего в-ва и повышением т-ры до 93—95°, при которой обработка продолжается еще 20 мин. На смесях А с вискозой ровную окраску дают смеси индигоидных красителей (для А) и антрахиноновых или сернистых (для вискозы). Крашение проводят так же, как и для А, но для лучшего выбирания красителя вискозой целесообразно охлаждать ванну до 60° в конце крашения, а также давать холодную промывку 20%-ным р-ром NaCl для уменьшения схода красителя с вискозы. О. Славина

69920. **Сандокриловый способ крашения полиакрилонитрильных волокон. Шмитт, Салфранк, Уокер** (The sandocryl process for the dyeing of polyacrylonitrile fibers. Schmitt C. H. A., Saalfrank C. W., Walker H. R.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 26, P904—P907 (англ.)

Описанный в литературе сандокриловый способ крашения полиакрилонитрильных волокон отличается введением в красильный р-р в качестве восстановителя металлич. Cu для получения иона Cu^+. Проверено влияние на выбирание красителя волокном кол-ва Cu, к-ты, $CuSO_4$, а также времени и т-ры крашения. З. П.

69921. **Печатание стойкими солями (базами) по нафтолам типа AS. Кейль** (Der Echtfärbesalz-(Basen-) Aufdruck auf Naphtol AS. Keil Heinz), Textil — Praxis, 1956, 11, № 3, 263—269 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рекомендуется применять нафтолы с малой или умеренной субстантивностью к волокну, так как высокосубстантивные продукты плохо вымываются, загрязняя белый фон. В печатную краску (ПК) добавляют диспергатор, способствующий растворению стойкой соли, повышению стабильности ПК и вымыванию избыточного красителя, а также CH_3COOH для растворения стойкой соли и связывания избытка щелочи, нанесенной с нафтолом. Загустки следует выбирать с возможно меньшим содержанием сухого в-ва, слабо удерживающие диазосоединение и легко удаляемые при промывке. Парадюрол (10—30 *г/кг*) и двузамещ. гексахлорстаннат аммония (4—8 *г/кг*) стабилизируют ПК. При новом методе в р-р нафтола вводят $NaNO_2$ (20—30 *г/л*). В состав ПК вводят повышенное кол-во органич. к-т (30—80 *г/кг* HCOOH и 15—40 *г/кг* винной к-т). Диазотирование базы происходит непосредственно перед сочетанием на волокне. Н. Абрамова

69922. **Специальные виды отделки тканей из природной целлюлозы. Рюменс** (Zum Problem der Hochveredlung von Geweben aus nativer Zellulose. Rümens Wilhelm), Melliand Textilber, 1956, 37, № 4, 441—449; № 8, 445 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При проведении спец. обработок хлопчатобумажных

тканей для придания несминаемости, малоусадочности, тисненых и плиссировочных эффектов и др. наилучший эффект достигается на мерсеризированных тканях. Для придания несминаемости рекомендуются продукты предварительной конденсации типа Каурита W (этерифицированная метилолмочевина) и KFR (смесь моно- и диметилолмочевины). Условия их применения и выбор катализатора зависят от вида ткани и предъявляемых требований. Для получения устойчивых тисненых, серебристых и глянцевых эффектов применяют препараты, способные легко образовывать поперечные связи с гидроксильными группами целлюлозы, напр. фиксаппрет CP, не вызывающий к тому же снижения прочности прямых красителей к свету. Сушку обработанной ткани следует вести осторожно во избежание частичной конденсации смол, вызывающей повреждения волокон при каландрировании. При всех видах отделок термич. обработку следует проводить на следующий день после пропитки ткани препаратами. Приведен табличный материал.

К. Маркузе

69923. Противогнилостные пропитки вискозного волокна. I. Обработка вискозного волокна формальдегидом и формальдегидосодержащими смолами. Белл, Рамзи, Хьюэлл (The rotproofing of viscose rayon I — treatment of viscose rayon with formaldehyde and formaldehyde-containing resins. Bell J. W., Ramsey Margaret M., Whewell C. S.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 11, 660—667 (англ.)

Галогенизированные фенопласты и смолы из бромфенола и CH_2O (I) более эффективны, чем мочевино- и фенолформальдегидные смолы (II) в качестве в-в, придающих вискозным тканям противогнилостные свойства. Для хорошей защиты от загнивания достаточно (I) 5% от веса ткани, тогда как ткани, обработанные даже 15—20% (II), не выдерживают длительного испытания. CH_2O как таковой является противогнилостным в-вом средней эффективности. Для оценки достигаемой степени противогнилостности требуется проведение испытаний не по одному, а параллельно по нескольким методам из числа опробованных и описанных в работе.

З. Панфилова

69924. Несминаемость тканей. 1. Опытное изготовление прибора для оценки несминаемости. Го, Судзуки, Хаба (織物の防皺性について. 第1報. 試驗機の試作とその結果について. 吳柘吉, 鈴木惠, 羽場清人), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, **13**, № 139, 484—490 (японск.; рез. англ.)

Из числа имеющихся приборов для оценки несминаемости наиболее пригоден прибор типа Монсанто, но его недостатком является необходимость передвижения испытуемого образца вручную. Сконструирован усовершенствованный прибор этого типа с устранением отмеченного недостатка.

Н. Цветков

69925. Защита шерсти от повреждений в процессах отделки и применяемые для этого препараты. Ульмер (Faserschutz und Faserschutzmittel in der Wollveredlung. Ulmer Wolfgang), Prakt. Chem., 1956, 7, № 7, 205—208 (нем.)

К числу препаратов, применяемых для защиты шерсти от повреждений в процессах отделки и крашения, относятся: 1) растворимые белки или продукты их распада; 2) сернокислые эфиры и сульфонаты жирных к-т; 3) в-ва типа дубителей. Оценка эффективности их действия производится либо соответствующими технологич. испытаниями, либо хим. методами, определения поврежденности шерсти (растворимость в щелочи, интенсивность окрашивания красителя лактофенолсиним для хлопка).

А. Матецкий

69926. Определения pH водных вытяжек из шерсти. Булер, Цан (pH measurements of wool extracts. Buhler Hans-Heinrich, Zahn Helmut), Text. J. Australia, 1956, **31**, № 8, 974—976 (англ.)

Проведено сопоставление трех методов приготовления водн. вытяжек из шерсти для последующего определения pH с помощью стеклянного электрода. Стандартный метод (СМ) предусматривает обработку параллельно трех образцов шерсти по 2 *г* в каждом путем встряхивания их в 100 *мл* дистил. воды в течение 1 часа при ~20°. При ускоренном методе (УМ) такой же обработке подвергают 1 навеску в 3 *г*, увеличивая объем воды до 150 *мл*. При методе с нагреванием (МН) обрабатывают навеску шерсти в 3 *г* в 90 *мл* дистил. воды при 90°. Наиболее точным оказывается СМ. Технически более прост и более удобен в употреблении УМ, но он менее точен. МН дает ошибку при применении щел. р-ров вследствие улетучивания аммиака из горячих р-ров и буферного действия продуктов распада кератина.

А. Болденко

69927. Доклад Комитета Американского общества химиков — колористов (AATCC research — progress report of the Standard Soils Committee), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, **45**, № 26, 946—950 (англ.)

Разработана методика стирки и исследования тканей, содержащих стандартные загрязнения, для оценки свойств детергентов, и проведена статистич. обработка результатов, полученных при стирке тканей унифицированным методом в нескольких лабораториях. Применена стирка в лаундерометре при 90° для хлопка и 70° для других (дайнел, дакрон, акрилан, вискоза, ацетатное волокно, шелк, орлон, найлон) волокон с определением коэф. яркости белых и загрязненных образцов до и после стирки. Испытания производились в дистилл. воде и в 0,25%-ном р-ре детергента (алкил-арил-сульфонат; мыло). Сходимость показаний для хлопка в пределах одной лаборатории составила ± 9% для 20 параллельных определений и ± 12,5% для 10 параллельных определений. Для разных лабораторий сходимость составила ± 12,5% при 20 параллельных определениях. Комитет не считает возможным предложить одну стандартную загрязненную ткань для различных испытаний.

Л. Беленький

69928 П. Приготовление белильного раствора. Судзуки, Фукунага (晒液製造方法. 鈴木脩, 福永富雄), [鶴見曹達株式會社, Цуруми сода кабусики кайся]. Японск. пат. 4320, 24.06.55

При добавлении в суспензию белильной извести небольшого кол-ва в-ва, получаемого в результате обработки крахмала р-ром едкой щелочи, взвешенные элементы быстро коагулируют и выпадают в виде осадка, оставляя чистый прозрачный белильный р-р. Пример. В 1000 *мл* воды добавляют 5 *г* бататового крахмала и, размешивая, нагревают до 80° в течение 5 мин. В загустевшую массу вводят 15 *мл* 1%-ного р-ра едкой щелочи, размешивают и получают прозрачный состав бледно-коричневого цвета. К 250 *мл* суспензии, полученной пропусканием хлора через известковое молоко, добавляют 2 *мл* описанного р-ра, размешивают и на 30 мин. помещают в градуированный цилиндр на 250 *мл*, в результате получают 180 *мл* чистого прозрачного р-ра.

В. Гужавин

69929 П. Усовершенствованный способ отбелки материалов растительного происхождения. Гузен, Петров, Петери (Perfectionnements aux procédés de blanchiment des matières végétales. Gouzéne Pierre, Petroff Georges, Peteri Robert) [Régie Industrielle de la Cellulose Coloniale]. Франц. пат. 1105482, 6.07.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 60, 149 (франц.)]

Способ предусматривает предварительную обработку для превращения бóльшей части лигнина в органич.

хлорпроизводные, удаляемые растворением в р-рах NaOH, а затем вторую обработку NaClO в течение 15—30 мин. при ~20° и конц-ии р-ра 20—30%. Значение pH отбеливаемого материала перед хлорированием должно быть доведено до 2. О. Славина

69930 П. **Беление кокосовых волокон** (Bleaching of coconut fibres) [Naamlooze Vennootschap Amsterdamsche Maatschappij Tot Exploitatie Van Octrooien]. Англ. пат. 722597, 26.01.55

После отделения от склеивающих в-в и пыли, волокна отбеливают водн. р-ром гидросульфита, напр. $Na_2S_2O_4$ при 70—90°; кроме того, можно дать дополнительно обработку при 70—80° водн. р-ром $HClO_2$. З. Панфилова

69931 П. **Беление кокосовых волокон** (Werkwejze voor het bleken van cocosvezels) [N. V. Vezelindustrie «Nederland»]. Гол. пат. 75330, 15.07.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 9, 6617 (англ.)]

Кокосовые волокна содержат танниновую к-ту, которая под действием воздуха окисляется в флабофены, в результате чего волокна приобретают темно-коричневый цвет и грубеют. Для предупреждения окисления волокон их обрабатывают непосредственно после освобождения от оболочки горячим р-ром $Na_2S_2O_4$. После такой обработки волокна отбеливаются и могут окрашиваться в светлые цвета. Когда требуется, можно дополнительно проводить повторное беление р-ром хлорита. Пример. Волокна после снятия оболочки обрабатывают 15 мин. 1—2%-ным р-ром $Na_2S_2O_4$ при 70—90°, после чего следует промывка и сушка. Получаются волокна палевого цвета. Для дальнейшей отбелки можно применять водн. р-р хлорита с содержанием 4 *г/л* ClO_2. С. Светов

69932 П. **Способ облагораживания волокнистых материалов. Аккерман** (Verfahren zum Veredeln von Faserstoffen. Ackermann Franz) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 923422, 14.02.55

Для облагораживания волокнистых материалов (напр. шерсти, шелка, ацетатного волокна, синтетич. волокон), повышения белизны или чистоты окраски их обрабатывают в любой стадии отделки в-вами, обнаруживающими при дневном или УФ-свете голубовато-фиолетовую флуоресценцию и отвечающими общей ф-ле A—C(R)=C(R')—COO (A — содержащее замещ. аминогруппу бензольное ядро, у которого два соседних атома C входят в ненасыщ. лактонное кольцо, R и R'—H, или замещ. алкильный или аралкильный остатки). Напр., шерсть обрабатывают (при модуле ванны 1 : 40) 15 мин. при 40—50° в р-ре, содержащем в 1 *л* 0,1 *г* 4-метил-7-этиламинокумарина, предварительно растворенного в 50 *г* 2%-ной H_2SO_4. Затем волокно промывают и сушат. Можно применять также 4-метил-7-диметиламинокумарин и заменять H_2SO_4 бисульфатом Na или винным камнем. А. Пакшвер

69933 П. **Освобождение грязной шерсти от примесей** (Process for removing foreign materials from raw wool) [Pacific Flush Tank Co.]. Англ. пат. 730037, 18.05.55

Грязную шерсть подвергают воздействию образующих метан микроорганизмов, разлагающих органич. в-ва примесей, не влияя на шерстяное волокно. Шерсть вводят в жидкость, зараженную микроорганизмами, напр., из отстойника для сточных вод или специально приготовленными культурами; жидкость при обработке шерсти поддерживают в анаэробных условиях при т-ре ~35°. Легкое помешивание жидкости и шерсти способствует выделению газа, который можно собрать и использовать для обогревания барки с очищаемой шерстью. По окончании ферментативного процесса шерсть выгружают, после стекания жидкости центрифугируют, прополаскивают и сушат. С. Светов

69934 П. **Устройство для мокрых обработок тканей по непрерывному способу в расправленном состоянии без натяжения. Менде** (Vorrichtung zum kontinuierlichen spannungslosen Breitnaßbehandeln von Gewebebahnen. Mende Emil). Пат. ФРГ 933922, 3.10.55 [Textil-Praxis, 1956, 11, № 6, 611 (нем.)]

Устройство снабжено вращающимся барабаном (Б) с одним или несколькими отделениями для приема свободной, сложенной складками, ткани. Предусмотрено перекрытие этих отделений по окружности Б, который разделяется на отделения радиально (до перфорированной полой оси). Для перекрытия применяют бесконечное, пропускающее жидкость полотно, навиваемое по окружности Б. Скорость вращения Б регулируют так, чтобы при постоянной скорости подачи можно было варьировать кол-во ткани, загружаемой в каждое отделение Б. О. Славина

69935 П. **Устройство для отжима жидкости из текстильного полотна. Кюстерс** (Vorrichtung zum Abquetschen der Feuchtigkeit von Textilbahnen und Verfahren zur Herstellung dieser Vorrichtung. Küsters Eduard). Швейц. пат. 304364, 16.03.55 [Textil-Praxis, 1956, 11, № 6, 610 (нем.)]

Применяемые для отжима ткани валы имеют диам. $\leqslant$ 150 *мм* и нагружены в отдельных участках по длине. Валы могут быть покрыты эластичным покрытием. Валы состоят из дисков, изготовленных из запрессованных волокон, пропитанных связующим в-вом, с покрытием в форме тонкой плотно прилегающей пленки из искусств. в-в, отвержденных после нанесения. О. Славина

69936 П. **Обработка текстильных материалов, содержащих синтетические волокна, антистатическими препаратами** (Treatment of textile materials containing synthetic polymeric fibres to obtain an anti-static finish) [Monsanto Chimical Co.]. Англ. пат. 730210, 18.05.55

Препараты представляют собой водн. р-ры или дисперсии солей четвертичного фосфония с добавлением 0,1—5 вес.% минер. или растительного масел (исходных или сульфированных), бутилстеарата, или смеси этих в-в, сорбита или глицерина. Другими специфич. добавками могут быть: эфир сорбита и лауриновой к-ты, продукты конденсации окиси этилена с алкилмеркаптанами, имеющими $\geqslant$ 8 атомов C, бутиловый спирт, моно-этиловые простые эфиры этиленгликоля или диэтиленгликоля. Четвертичные фосфониевые соединения могут быть следующего состава: 1) $XP(R_1)$-(R_3), где: R_1 — арилалкил или алкил с 6—24 атомами C; R — алкил с 1—4 атомами C; X—Cl, Br, J или алифатич. монокарбоксилат с 8—24 атомами C. 2) $XP(R)[N(R_1)_2]_3$, где: R — алкил с 6—22 атомами C, R_1 — алкил с 1—4 атомами C, X — то же что в (1). 3) $Y(Y_1)—C_6H_3—CH_2—P(X)[N(R'')_2]_3$, где Y и Y_1—Cl, Br или H, или алкил с 1—5 атомами C; R'' — алкил с 1—4 атомами C; X — то же, что в (1) и (2). Алифатич. монокарбоксилаты четвертичного фосфония нормально растворимы в масле и не растворимы в воде, но могут быть диспергированы в ней с помощью диспергирующих агентов. С. Светов

69937 П. **Способ снижения способности шерстяных и смешанных изделий к свойлачиванию и усадке при валке** (Process for improving the felting shrinkage resistance of wool or wool-containing textile materials) [British Industrial Plastics, Ltd]. Англ. пат. 727660, 6.04.55

Для снижения способности шерстяных и смешанных изделий к свойлачиванию и усадке при валке их обрабатывают кислым водн. р-ром компонентов, способных образовывать смолы, и (или) растворимых продуктов частичной конденсации смол, проводя эту обработку при т-ре от 80° до т-ры кипения р-ра. Обычно

пользуются мочевино- или меламиноальдегидными смолами. Кислая среда создается предварительным или последующим введением к-ты (серной, фосфорной, щавелевой и др.) или аммиачных солей, выделяющих к-ту в соответствующих условиях. В качестве альдегидов применяют параформальдегид или гексамин; в качестве продуктов частичной конденсации — триметилол- или тетраметилолмеламин, или диметилолмочевину. Иногда в р-р вводят также смачиватель. После пропитки и отжима проводят сушку. Р-р может быть повторно использован, для чего его нейтрализуют при высокой т-ре NH_4OH или NaOH, а затем подкрепляют соответствующими добавками. Иногда в р-р вводят также кислотные или кислотно-хромовые красители с требующимися для них добавками [$(NH_4)_2SO_4$, $K_2Cr_2O_7$)]. А. Матецкий

69938 П. **Машина для крашения и промывки тканей в виде жгута или полотна** (Machine à teindre et laver des tissus en forme de corde ou de fil) [Mezzera Soc.]. Франц. пат. 1079822, 2.12.54 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 54, 161 (франц.)]

Эта машина содержит 2 цилиндрич. ребристых вала, вращающихся в противоположных направлениях и расположенных над 2 барками (Б), снабженными 2 скатами, пригнанными к одинаково наклоненным стенкам, и переходящими почти в горизонтально расположенное дно. Каждая Б снабжена спускным устройством, регулируемым с помощью ручного маховика, позволяющего менять уровень жидкости, и нагревающим устройством. Между 2 Б расположена емкость, разделенная на 2 части, к которым присоединены трубы для питания Б. Форма Б позволяет пользоваться лишь небольшими объемами красильного р-ра, причем при накоплении ткани на дне Б совершенно устраняются препятствия и запутывание кусков, что делает возможным увеличение скорости движения ткани до 180 *м/мин*. Расстояния между ребрами валов подогнаны так, чтобы ткань располагалась по линии, почти касательной к вписанному внутреннему кругу. Таким образом участки ткани между ребрами отбрасываются к стенкам вала, что вызывает ударное действие, которое, разбрызгивая жидкость по всем направлениям, ускоряет проникание красителя внутрь ткани или удаление загрязнений при промывке. О. Славина

69939 П. **Усовершенствование вращающихся мешалок в барках для крашения тканей** (Perfectionnements aux moulins ou tourniquets des bacs à teindre les pièces de tissus.) [Clermont-Bonte]. Франц. пат. 1076903, 3.11.54 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 54, 161 (франц.)]

Лопасти мешалок состоят из арматуры U-образной формы, на которой укреплены пластинки из каучука или пластмассы; при этом ткань плотно прилегает к каучуковой пластинке, препятствующей ее скольжению. О. Славина

69940 П. **Устройство для передвижения раствора относительно погруженного в него материала в процессе обработки. Раудсуш** (Method of and device for producing relative movements between a liquid and articles immersed therein. Raudszus O.). Англ. пат. 710713, 16.04.54

В аппарат для крашения текстильных изделий непрерывно подают газ, образующий в красильном р-ре пузырьки. Одновременно при помощи электромагнитного устройства создают звуковую *ВЧ*-вибрацию. Напр., может быть использован красильный аппарат, описанный в англ. пат. 680418, к которому (см. рис.) приспособлена полая жесткая деталь *1*, связанная трубой *2*, с якорем *3* электромагнита. Труба *2* поддерживается путем крепления к диафрагмам *4* и *5*, приспособленным к корпусу *6*. Перегородка *7* имеет отверстия *8*, которые перекрываются эластичными дисками *9*, образующими клапаны. При вибрации диафрагмы *5* воздух засасывается в корпус *6* через отверстия *10* и *11* в трубе *2*, а также в жидкость через отверстие *12*. Возможна также подача воздуха или другого газа в р-р при помощи насоса или под давлением. Может быть применен также способ образования газа путем добавления в р-р, напр. смеси $NaHCO_3$, Na_2CO_3 или K_2CO_3 и винной к-ты. А. Матецкий

69941 П. **Патрон для намотки пряжи, подвергаемой обработке водными растворами, в частности крашению. Селье** (Support de fils pour la teinture ou le traitement en général de ceux-ci. Sellier C. M.). Франц. пат. 1103656, 4.11.55 [Teintex, 1956, 21, № 6, 519 (франц.)]

Новый патрон для пряжи состоит из ряда групп концентричных звеньев, причем в каждую группу входит не менее двух звеньев. Отдельные группы соединены между собой эластично, напр., с помощью витков спиральной пружины. Элементы, соединяющие группы звеньев, расположены в плоскости, продольной оси патрона, и сдвинуты относительно элементов, связывающих отдельные звенья. И. Фодиман

69942 П. **Устройство для отбора пробных образцов [текстильного материала] из находящегося под давлением автоклава** (Vorrichtung zum Herausziehen von Probemustern aus einem unter Druck stehenden Autoklaven [Scholl A.-G.]. Швейц. пат. 305092, 16.04.55 [Textil-Praxis, 1956, **11**, № 6, 611 (нем.)]

Устройство состоит из шлюза с вентилем, установленным на автоклаве, и промежуточного канала, соединяющего вентиль с отключающим приспособлением. Пробу материала, предварительно прикрепленную к нити, вытаскивают с помощью последней через канал при открытом вентиле и закрытом отключающем приспособлении. О. Славина

69943 П. **Способ крашения целлюлозных текстильных материалов** (Process for dyeing cellulosecontaining textile materials) [Ciba, A.-G.]. Англ. пат. 737806, 5.10.55

При крашении прямыми красителями, образующими с металлами умеренно растворимые комплексные соединения, рекомендуется вводить в красильную ванну соединения Ni или Cu в виде сульфатов, щелочноникелевых или щелочно-медных полифосфатов (напр., триполифосфат Na и Cu, гексаметафосфат Na и Cu). Красильная ванна должна иметь р-цию от нейтр. до щел., не содержать аминов, содержать анион фосфорной к-ты общей ф-лы $H_{m+2}\ P_m O_{3m+1}$, где m — целое число > 1 (напр., тетранатрийпирофосфат). Соединения металлов можно добавлять в красильную ванну как с начала крашения, так и после того, как большая часть красителя сорбируется волокном. В красильной ванне могут содержаться также Na_2SO_4, Na_2CO_3, мочевина, декстрин, сахароза. Применяют также последующую обработку окрасок продуктом р-ции CH_2O с цианамидом, дицианамидом, дициандиамидином или меламином. З. Панфилова

69944 П. **Способ крашения. Хардинг** (Dyeing. Harding Arthur J. I.). Канад. пат. 519099, 6.12.55

Для получения меланжевого эффекта на шерсти ее обрабатывают водн. р-ром или пастой с содержанием: 1) в-в, частично или полностью резервирующих

шерсть, взаимодействуя с аминокислотами кератина; 2) к-т (pH < 5,5) или их аммонийных солей (pH < 6,2) при соотношении 2 : 1 ⩾ 1 : 0,3; 3) красители для шерсти, имеющие в молекуле ⩾ 2 сульфогрупп. 1 представляют собой продукты конденсации альдегида (предпочтительно CH_2O) с ароматич. сульфокислотой или ее солью, водорастворимым продуктом конденсации мочевино- или меламиноформальдегидной смолы, таннином, таннинoвой к-той или ароматич. сульфокислотой, содержащей ⩾ 3 сульфогрупп в молекуле (фенол- или крезолсульфокислотой) или их водорастворимыми солями. В качестве 2 могут быть применены к-ты: уксусная, соляная, серная, муравьиная, фосфорная, молочная. З. Панфилова

69945 П. Способ крашения смесей шерсти и полиамидных волокон. Хове (Verfahren zum Färben von Mischungen aus Wolle und Polyamidfasern. Hove Hugh vom) [Inventa A.-G. für Forschung & Patentverwertung]. Пат. ФРГ 948970, 13.09.56

Для однотонного крашения смесей шерсти (Ш) и полиамидных волокон (ПВ) в красильную ванну вводят вспомогательные препараты типа нафталинсульфонатов, напр. дибутилнафталинсульфонат, и проводят окрашивание ПВ в щел. среде (добавка NH_4OH) и Ш в кислой среде (добавка CH_3COOH), осуществляя эти стадии процесса в той или другой последовательности. Примеры I. В р-р, содержащий 10% дибутилнафталинсульфоната Na и доведенный добавкой NH_4OH до pH 8, загружают смешанное изделие и после короткой обработки при 50° вводят красители для ПВ (металлсодержащие) и для Ш (кислотные). Р-р медленно нагревают до кипения и красят в кипящем р-ре 45 мин., охлаждают до 70° и вводят частями 2% HCOOH (85%-ный), снова нагревают до кипения и красят в кипящем р-ре еще 45 мин.; после обработки изделия в р-ре при pH 8 и т-ре 50° вводят краситель для ПВ, затем нагревают до кипения и красят в кипящем р-ре 45 мин., охлаждают до 70°, вводят краситель для Ш и 2% HCOOH, снова нагревают до кипения и красят в кипящем р-ре 45 мин. А. Матецкий

69946 П. Способ получения устойчивых к повторному крашению окрасок на волокнах из ацетилцеллюлозы, а также из линейных полиамидов или полиуретанов. Фишер, Эльснер (Verfahren zur Erzeugung überfärbeechter Färbungen auf Fasergut aus Acetylcellulose sowie linearen Polyamiden oder Polyurethanen. Fischer Ernst, Elsner Gerhard) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 935964, 1.12.55

Волокна обрабатывают водн. р-ром диалкильных эфиров аминофталевой к-ты и щел. соединениями ариламидов 2,3-оксинафтойной к-ты, содержащими в ариламидном остатке алкоксигруппу, затем проводят диазотирование на волокне и проявление в нагретом р-ре. Крашение проводят в присутствии моно- или диэтаноламина, высокомолекулярных жирных к-т и продуктов распада белка, аммиака и поваренной соли; проявление — в присутствии олеилметилтаурина и ацетата натрия. Приведены рекомендуемые *азо-* и диазосоставляющие для получения окрасок от оранжевого до ярко-красного цветов. Пример. 1 *кг* пряжи из ацетилцеллюлозы обрабатывают 60—80 мин. при 75° в р-ре, содержащем в 30 *л* воды р-р 17,1 *г* натриевой соли 1-(2'-3'-оксинафтиламино)-2-метоксибензола и 14,2 *г* диэтилового эфира 4-аминофталевой к-ты в 150 *мл* диэтаноламина и 18 *мл* воды, 90 *г* продукта конденсации высокомолекулярных жирных к-т и продуктов распада белков, 30 *мл* 25%-ного NH_4OH и 600 *г* NaCl. Затем проводят диазотирование (30 мин. без подогрева) действием р-ра 30 *г* $NaNO_2$ и 150 *мл* HCl в 30 *л* воды и проявление обработкой р-ром 30 *г* олеилметилтаурина, 120 *г* CH_3COONa и 3 *мл* NH_4OH в 30 *л* воды при 60°—80° с последующей промывкой. Окрашенная по этому способу пряжа пригодна для использования в качестве эффектных нитей в шерстяных и смешанных тканях. З. Панфилова

69947 П. Способ крашения тканей, содержащих акрилонитрильные волокна. Ранкин (Process for dyeing acrylonitrile-containing textile articles. Rankin William W.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 519546, 13.12.55

Для крашения тканей и других изделий из полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила водорастворимыми и диспергируемыми в воде красителями их обрабатывают ⩾10 мин. при т-ре от 80° до т-ры несколько ниже т-ры размягчения смолы р-ром, содержащим не менее одного диспергируемого в воде красителя типа применяемых для ацетатных волокон и одного водорастворимого красителя типа кислотных, прямых или водорастворимых для ацетатного волокна. pH р-ра поддерживается 2—7, т-ра — в вышеуказанных пределах. Постепенно, небольшими порциями, вводят р-р, содержащий ион Cu^+ или р-р с ионом Cu^{2+} и восстановителем (гидроксиламинсульфатом) в кол-ве, достаточном для образования в р-ре ⩾ 0,04% иона Cu^+, пока волокно не получит требующейся окраски. З. Панфилова

69948 П. Способы получения прочных окрасок при крашении и печатании. Кирст, Краккер, Шмитт (Verfahren zur Herstellung echter Färbungen und Drucke. Kirst Werner, Kracker Herbert, Schmitt Robert) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 918636, 30.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2747 (англ.)]

Яркие окраски от бордо до алых при крашении и печатании целлюлозных волокон получают при сочетании на волокне диазотированных 4-амино-3'-нитро-2,5-диметоксиазобензола (I) и (или) 4-амино-4'-нитро-2,5-диметоксиазобензола (II) с 1-ацетоацетамидо-2,5-диметилбензолом (III). Хлопчатобумажную ткань плюсуют жидкостью, приготавливаемой растворением в кипящей воде пасты, состоящей из 12 ч. III, 20 *мл* 50%-ного ализаринового масла и 8 *мл* водн. р-ра NaOH (уд. в. 1,357) при доведении объема до 1 *л*. На высушенную ткань наносят печатную краску, приготовленную смешиванием 40 *г* двойной соли диазотированного соединения I с $ZnCl_2$, смешанной с сульфатом Al и Na_2SO_4 (при содержании I 20%) и 500 *г* водн. крахмально-трагантной загустки, и доведением веса краски до 1 *кг*. После высушивания и промывки получают прочные алые окраски. Замена соединения (I) соединением (II) приводит к образованию окрасок цвета бордо. Н. Соколова

69949 П. Усовершенствование сетчатых шаблонов для набивки тканей и других материалов. Массон (Perfectionnements aux cadres d'impression sur étoffes et analogues. Masson C.). Франц. пат. 1080684, 13.12.54 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 54, 155 (франц.)]

Сетчатый шаблон состоит из металлич. арматуры в форме желоба, в который вставляют деревянную рамку. Стенки желоба наклонены друг к другу так, что верхнее отверстие уже́, чем дно. Величина деревянной рамки соответствует ширине дна желоба, вследствие чего она может быть вставлена только с усилием; металл должен обладать упругостью, достаточной, чтобы обеспечить устойчивость смонтированного шаблона. Р. Р.

69950 П. Машина для непрерывного печатания тканей порошками с помощью сетчатых шаблонов. Фонтен (Machine d'impression continue au cadre pour tissus poudrés. Fontaine G. M.). Франц. пат. 1077076, 4.11.54 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 54, 154 (франц.)

Ткань, раскатываясь с ролика, поступает через направляющие и приводной валики на печатный стол пятиугольной формы. Этот стол, вращающийся синхронно с сушилкой той же формы, приводится в движение электрич. мотором посредством редуктора. На столе на ткань наносят лаки, а затем пропускают ее через решетку и металлич. стол, покрытый порошком, который с помощью генератора направляют на решетку при напряжении в 40 000 *в* и фиксируют на ткани. Спец. устройство возвращает избыток порошка на стол. Ткань затем сушат сначала электрич. или ИК-излучением, затем в сушилке и, наконец, накатывают на ролик. О. Славина

69951 П. Распылитель красок. Соннино (Farbzerstäuber. Sonnino Bruno) [Manta Soc. an]. Пат. ФРГ 921742, 30.12.54 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 4, 399 (нем.)]

Приспособление для разбрызгивания жидких красок, применяемых, в частности, для набивки сетчатыми шаблонами, присоединено к резервуару с красильной жидкостью и на заднем конце имеет воронкообразное разбрызгивающее сопло, передвигаемое вдоль длинной оси. В установленном таким образом приспособлении красильная жидкость делится на 2 части и подводится к основному остроконечному соплу в 2 приема уже смешанной с помощью разбрызгивающего сопла с разбрызгивающим средством, напр. со сжатым воздухом. О. Славина

69952 П. Способ получения резервов под нерастворимые азокрасители. Штаб (Verfahren zur Erzeugung von Reserven unter unlöslichen Azofarbstoffen. Staab Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lusius und Brüning]. Пат. ФРГ 937225, 29.12.55

Белые резервы получают путем нанесения на ткань, оплюсованную р-ром азосоставляющей, печатной краски, содержащей наряду со щелочно-реагирующими солями или щел. гидроокисями в-ва общей ф-лы X—C_6H_4—Y (X и Y — окси-, амино- или замещ. аминогруппа, находящиеся в орто- или пара-положении друг к другу; бензольное ядро может содержать другие заместители), затем ткань сушат и на ненапечатанных местах проявляют путем сочетания с диазосоставляющей по обычному способу; по окончании сочетания удаляют с волокон последующей горячей обработкой остатки печатной краски и избыток азосоставляющей. Возможно проводить проявление в р-ре диазосоставляющей или наносить диазосоставляющую в форме диазосульфоната совместно с азосоставляющей на ткань, напечатанную печатной краской, содержащей резерв, или для получения цветных резервов вводить в печатную краску, помимо резервирующего в-ва, еще соли эфиров лейкосоединений кубовых красителей. В этих случаях после образования азокрасителя путем сочетания с диазосоединениями проводят окисление соли эфиров лейкосоединений по обычному способу. Для получения белого резерва по ткани, оплюсованной водн. р-ром содержащим в 1 *л* 14 *г* *о*-толуидида I (I-2,3-оксинафтойная к-та), ~20 *г* 50%-ного р-ра Na-соли сульфированного касторового масла и 21 *мл* 33%-ного NaOH, ее печатают печатной краской, содержащей 100 *г* *п*-аминофенола, 100 *г* Na_2CO_3, 300 *г* горячей воды и 500 *г* нейтр. крахмально-трагантной загустки 60/1000 или аналогичными красками с применением в качестве активной составной части следующих в-в: 72,5 *г* *п*-метиламинофенола, 111 *г* *п*-оксидифениламина, 91,5 *г* или 113 *г* 4-оксианилин-3-карбоновой к-ты или 100 *г* N-(4-оксифенил)-аминоуксусной к-ты (II). После сушки ткань проводят через р-р диазотированного хлоргидрата 2-метил-5-хлоранилина, отжимают, окисляют на воздухе, промывают, подвергают мыльной обработке, промывают и сушат. Для получения цветного резерва по той же ткани применяют печатные краски с содержанием: 60 *г* сернокислого эфира лейкосоединения 5,5'-дибром-4,4'-дихлориндиго (или 80 *г* сернокислого эфира лейкосоединения 2,2'-диметоксидибензантрона), 50 *г* дигликоля, 100 *г* II, 75 *г* Na_2CO_3, 50 *г* мочевины, 40 *г* $NaNO_2$, 500 *г* нейтр. крахмально-трагантной загустки 60/1000 и воды до 1 *кг*, получают синюю (или зеленую, соответственно) расцветки на красном фоне. Приведены примеры получения белого резерва, совместно с оранжевым, приготовленным по другому способу из 65 *г* 20%-ного препарата двойной Zn-соли хлористого 2-хлор-5-трифторметилдиазония в 1 *кг*, а также резерва, приготовленного с применением *п*-аминофенола, по ткани, оплюсованной *п*-анизидидом I и проявляемой р-ром нафталиндисульфоната диазотированного 2-метокси-4-нитроанилина. Пасты с применением II пригодны для получения резервов по фону, оплюсованному *о*-толуидидом I и проявляемому диазотированным 2-метил-5-хлоранилином, а также полученных с применением других компонент (указаны азо- и диазосоставляющие: *о*-анизидид I, *м*-хлор-, 2-хлор-5-трифторметил-, 2-метил-4-нитро- или 2-нитро-4-хлор-анилин; *о*-толуидид I, 5-трифторметил-2-этилсульфон- или 2,5-диэтокси-4-бензоиламино-анилин; *п*-анизидид I, 4,4'-дихлор-2'-аминодифениловый эфир; 2-метил-4-метоксианилид I, 2-метил-4-хлоранилин; анилид I, 2-нитро-4-метоксианилин, 4-амино-2,5-диметокси-4'-нитроазобензол или 4-амино-2-метокси-5-метил-2'-нитро-4'-метилазобензол; *п*-хлоранилид 2-оксикарбазол-3-карбоновой к-ты, 2-метил-4-нитроанилин; 2,5-диметоксианилид 3-оксидифениленоксид-2-карбоновой к-ты, 2-метил-4-хлоранилин; 2-нафтол, *п*-нитроанилин. При их применении получают белые резервы по фону, окрашенному от оранжевого и красного до синего, коричневого и черного цветов. Приведены составы резервов для фонов, получаемых с применением других азо- и диазосоставляющих, в состав которых в качестве активной части входят *о*- или *п*-фенилендиамин, гидрохинон, *о*-или *п*-аминофенол. В. Уфимцев

69953 П. Способ обработки тканей (Procédé de traitement des tissus) [Ets Pascal — Valluit, Colas Silvestre & Cie]. Франц. пат. 1116876, 14.05.56. [Ind. text., 1956, № 836, 537—538 (франц.)]

При обычных способах нанесения рисунка на ткань по цветному фону требуется предварительное ее окрашивание; при этом обязательно получается одинаковый оттенок окраски лица и изнанки ткани, что исключает всякую возможность получения ткани с двойным лицом, т. е. имеющей разные оттенки на правой и левой стороне. Предлагается наносить на всю поверхность ткани предварительно, одновременно или после печатания в-ва, способные изменять оттенок окраски. Нанесение такого в-ва, которое может быть красителем для подцвечивания окраски или продуктом для ее обесцвечивания, или смесью продуктов обоих типов, проводят с помощью вращающегося вала, типа применяемых при печатании или плюсовании. Эти валы гравируют в зависимости от желаемого результата, нанося на их поверхность мелкозернистый или густой точечный рисунок, тонкие, плотно расположенные штрихи, а иногда несколько более грубую гравюру, позволяющую получать крапчатый фон и т. п. О. Славина

69954 П. Печатание кубовыми индигоидными красителями. Флейшер (Printing with indigoid vat dyestuffs and compositions therefor. Fleysher Maurice H.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2705668, 5.04.55

Для предупреждения потускнения медных валов печатных машин при соприкосновении их с печатной краской, содержащей кубовые индигоидные красители и щел. ронгалит, в печатную краску вводят небольшие кол-ва комплексных соединений Cu с соответствующ

способным к образованию комплексов поликарбоксиамином, имеющим ⩾2-х карбоксиметильных радикалов, непосредственно связанных с основным атомом азота через углерод метильной группы. З. Панфилова

69955 П. Устройство для сушки, полимеризации, конденсации и т. п. на тканях и аналогичных материалах. Кифер (Vorrichtung zum Trocknen, Polymerisieren, Kondensieren u. dgl. von Gevebebahnen und ähnlichen Gutbahnen. Kiefer Erich) [Lufttechnische Anlagen K. G.]. Пат. ФРГ 934166, 10.10.55 [Textil-Praxis, 1956, 11, № 6, 611 (нем.)]

Устройство состоит из камеры, через которую пропускают обрабатывающее в-во в виде газа или паров, с установленным в ней неподвижным приспособлением для пропуска ткани, направляемой через спец. щели. Приспособление состоит из 2 групп вращающихся валов, расположенных в виде концентричных колец, через которые попеременно пропускают полотно ткани и от которых приводится в движение часть внутренних валов. Боковые поверхности между обеими группами валов закрыты кольцевыми дисками, а наружная группа валов окружена кольцом с соплами. Пространство внутри группы валов служит для подачи применяемого для обработки в-ва, проходящего между петлями полотна и выпускаемого через щелевые сопла на окружности приспособления. О. Славина

69956 П. Способ нанесения на ткани покрытий (Procédé de fabrication de enduits) [Comptoir des Textiles Artificiels, Viscose Française & Givet — Izieux]. Франц. пат. 1106707, 27.07.55. [Bull. Inst. text. France, 1956, № 60, 157 (франц.)]

Для нанесения на ткани покрытий применяют синтетич. смолы, напр. на основе поливинилхлорида. Интересные результаты получены с помощью полиэтиленимина и катионактивных смол (мочевиноформальдегидных). Напр., вискозную ткань пропитывают на плюсовке водн. р-ром, содержащим 25 *г/л* полиэтиленимина, отжимают, сушат при 100° на сушильной раме или на барабанах, а затем на нее наносят с помощью ракли несколько слоев состава, содержащего в необходимых соотношениях следующие в-ва: поливинилхлорид, диоктиловый эфир фталевой к-ты, пигменты или наполнители, стабилизатор. Покрытие затвердевает при 120° и конденсация завершается при 180°. По другому способу ткань предварительно обрабатывают водн. р-ром, содержащим 30 *г/л* катионактивной (мочевиноформальдегидной) смолы. О. Славина

69957 П. Способ придания шерстистости изделиям из целлюлозно-кислотно-азотистого комплекса и получаемые изделия. Бабяж, Холл (Process for imparting wool-like finish to cellulose-acid-nitrogen complex fabrics and product thereof. Babiarz Raymond S., Hall William P.) [Joseph Bancroft & Sons Co.]. Пат. США 2709638, 31.05.55

Получают изделия из целлюлозно-кислотно-азотистого комплекса, состоящего из основного органич. азотистого соединения и к-ты, содержащей ⩾2 кислотных, способных замещаться атомов H, причем один из указанных атомов H замещен азотистым соединением, а другой — целлюлозой, через ее OH-группу (комплекс содержит 1,5—15 вес.% к-ты и 0,5—6% N). В процессе отделки указанный комплекс пропитывают 0,25—50%-ным водн. р-ром одного или смеси в-в, вызывающих набухание целлюлозы, напр. р-ром NaOH, щел. медноаммиачным р-ром или щел. р-ром цинката Na, при т-ре от −10 до +20°, в течение времени, достаточного для снижения содержания N в комплексе до 0,25—1%, после чего изделие промывают и нейтрализуют. Ю. Вендельштейн

69958 П. Дублированные полужесткие ткани и способ их изготовления. Уорд (Manufacture of laminated semi-stiff fabrics and articles made therefrom. Ward L. E.) [Ward, Brooke & Co., Ltd., formerly Horta & Ward, Ltd]. Англ. пат. 732979, 6.07.55

Две ткани с прослойкой между ними, содержащей производные целлюлозы, погружают в смесь из денатурированного спирта и уксусноэтилового эфира и затем подвергают горячему прессованию для склеивания слоев. Полученную дублированную ткань обрабатывают флуоресцирующим, придающим блеск в-вом, которое фиксируют Na_2SO_4, и затем высушивают и прессуют. Промежуточная проклейка может быть подсинена ультрамарином. Для прессования могут быть применены рифленые каландры для тиснения на поверхности ткани определенного рисунка. С. Светов

69959 П. Способ приготовления из целлюлозных волокон прочных, выдерживающих стирку, войлокообразных изделий без применения процессов прядения и ткачества. Эйзенхут (Verfahren zur Herstellung fester, waschbarer, gewebeähnlicher, verfilzter Stoffe aus Cellulosefasern ohne Spinnen und Weben. Eisenhut Otto) Пат. ФРГ 921826, 16.05.55 [Textil Praxis, 1955, 10, № 10, 1053 (нем.)]

В порядке усовершенствования метода, описанного в пат. 902427 (см. РЖХим, 1957, 10126), предлагается наносить на хлопковую ватку (напр., путем погружения в р-р или обрызгивания) дозированное кол-во NaOH. Затем проводят кисловку, промывку и сушку. При пропитывании NaOH полуфабрикат пропускают под большим давлением через р-р, помещая его между двумя сетками, или перфорированными лентами из щелочеустойчивого материала, или перфорированными отсасывающими барабанами. Дозирование производится с помощью спец. валиков. С. Зеликман

69960 П. Электростатический способ нанесения на ткань ворса из волокнистых материалов. Шварц, Гросс (Electrostatic flocking procedures and apparatus. Schwartz Samuel M., Gross Daniel) [Velveray Corp.]. Пат. США 2715585, 16.08.55

Ткань пропускают между двумя электрически заряженными металлич. пластинами, расположенными горизонтально друг под другом, причем верхняя пластина — решетчатая. Пластины служат электродами со статич. зарядами высокого напряжения. Ворс, рассеиваемый над верхним электродом, проходит через его отверстия и осаждается на соответствующих участках ткани. С. Светов

69961 П. Способ обработки волокнистых материалов. Армстронг (Method for treating fibrous material. Armstrong Bruce) [Jackson and Church Co.]. Пат. США 2717195, 6.09.55

Способ обработки неориентированных волокон в массе состоит в пропуске этой массы через зону, где они механически отделяются друг от друга, и затем через вторую зону, куда в месте наибольшей степени разделения волокон вводят применяемое для обработки в-во, равномерно диспергирующееся в массе волокна, после чего следует выгрузка. О. Славина

69962 П. Способ облагораживания пористых изделий, приготовленных путем пропитки волокнистой массы. Ноттебом (Verfahren zum Veredeln von durch Imprägnieren von Faservliesen erzeugten porösen Flächengebilden. Nottebohm Carl Ludwig) [Carl Freudenberg Kommanditgesellschaft auf Aktien]. Пат. ФРГ 918776, 4.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 14, 3268 (нем.)]

Для улучшения свойств (в частности мягкости) пористых изделий, получаемых пропиткой волокнистой массы склеивающими в-вами, напр., дисперсиями каучука или искусств. смол и, иногда, наполнителями, эти полости подвергают короткой обработке органич. р-рителями, напр., $CHCl_3$ или CCl_4. О. Славина

69963 П. Способ облагораживания текстильных материалов и придания им несминаемости. Цёркен-

дорфер, Эндерс (Verfahren zur Hochveredlung, insbesondere zum Knitterfestmachen von Textilien Zörkendorfer Rolf, Enders Heinz) [Chemische Fabrik Pfersee G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 930924, 28.07.55

Способ отличается от описанного в пат. 927871 (см. РЖХим, 1956, 72928) тем, что вместо аммонийных солей слабых к-т в качестве катализаторов отверждения предконденсатов CH_2O с N-содержащими соединениями применяют соответствующие Na- или K-соли (ацетаты, карбонаты, бикарбонаты). Регулирование значений pH р-ра достигается изменением кол-ва вводимого катализатора, а также применением смеси солей Na и K слабых к-т с солями аммония сильных к-т. О. Славина

69964 П. **Обработка изделий из тканей** (Treatment of articles made from fabrics) [Bradford Dyer's Association, Ltd]. Англ. пат. 734587, 3.08.55

При изготовлении из тканей изделий стабильных размеров (напр., воротничков), с нанесением на них несмываемого аппрета, в одной операции совмещают усадку ткани и превращение аппретирующих в-в из исходной формы, в которой они наносятся на ткань, в фиксированный на ткани аппрет. Ткани могут быть одно- и многослойные. Аппретирующие в-ва включают продукты начальной стадии конденсации термопластичных или термореактивных смол или полимеры, наносимые на ткань в виде водн. р-ров или дисперсий или в порошкообразном виде. Перед стадией конденсации аппрета и усадки ткани изделие может быть пропитано аппретирующим в-вом и высушено при т-ре, ниже требующейся для термич. обработки. Пример: ткань пропитывают водн. дисперсией карбоксиметилцеллюлозы и высушивают. На внутреннюю поверхность воротничка, выкраиваемого из такой ткани, наносят р-р из 50 ч. эпоксидной смолы и 1,75 ч. этилендиамина в 98,25 ч. смеси (50 : 50) спирта и толуола; аппрету дают высохнуть, после чего воротничок механически усаживают и подвергают термич. обработке пропусканием через валик, нагретый до 140°. С. Светов

69965 П. **Способ матирования текстильных изделий из высокомолекулярных линейных полимеров. Крайнхёфнер, Крайнхёфнер** (Způsob dodatečného matování textilních materiálů z vysokomolekulárních lineárních polymerů. Krainhöfner Rudolf, Krainhöfner Otmar). Чехосл. пат. 85543, 15.02.56

Для матирования текстильных изделий из высокомолекулярных линейных полиамидов на них наносят загущенный р-р $ZnCl_2$ (с добавлением для равномерности нанесения инертного пигмента, напр. TiO_2) с осаждением на волокне в результате последующего гидролиза ZnO. Напр., применяют р-р (в *г*): $ZnCl_2$ 20—50, неокаля 2, глицерина 50, загустителя 248—268 (колорозин ДКL 30 : 1000, трагант 65 : 1000), остальное до 1000 вода. Затем проводят сушку (15—30 мин., 60—100°), промывку в слабощел. р-ре мыла при 40° и в чистой воде и последующие обычные обработки. Л. Песин

69966 П. **Способ устойчивого к мыльной обработке матирования текстильных материалов, в частности искусственного шелка. Нидерхейзерн** (Verfahren zum seifechten Mattieren von Textilgut, insbesondere Kunstseide. Niederhäusern Georges von) [Durand & Huguenin A.-G.]. Пат. ФРГ 936086, 7.12.55

На материал наносят водн. дисперсии белого матирующего пигмента, содержащие также альбумин, жидкий или плавящийся при средних т-рах углеводород (или галоидированный углеводород) и (или) жирное масло, а также диспергатор и, в случае надобности, защитный коллоид. При этом вызывают одним из обычных способов, напр. запариванием, коагуляцию на ткани альбумина, а затем проводят мыльную обработку. Дисперсии могут также содержать краситель, а ткань может быть обработана не сплошь, а в определенных участках по рисунку. Пример: 2 ч. яичного альбумина, 3 ч. TiO_2 тонкоизмельченного, 38 ч. воды смешивают с предварительно приготовленной эмульсией из 25 ч. H_2O, 2,3 ч. марсельского мыла, 28,6 ч. высококипящего нафтенового углеводорода и 1,1 ч. касторового масла. Полученная дисперсия имеет консистенцию печатной краски. Ею печатают вискозную ткань, которую затем сушат, запаривают 8 мин., промывают и, в случае надобности, обрабатывают мылом 3 мин. при 60°. Те же в-ва могут входить в состав плюсовочной жидкости. Аналогичные эффекты дают эмульсии из стеариновой к-ты, триэтаноламина и воды, смешанные с дисперсией яичного альбумина и TiO_2 в воде. Цветные блестящие эффекты по матированному фону получают, предварительно набивая ткань печатной краской, напр., из 2 ч. хромцитронина R, 22 ч. воды, 70 ч. гуммиарабика (1 : 1), 1,2 ч. ацетата Cr, по возможности, не содержащего минер. к-ты, 3 ч. формиата Na и 1,8 ч. мочевины, с последующим после сушки и запаривания в течение 8 мин. плюсованием жидкостью, состоящей из смеси эмульсии 0,2 ч. мыла, 2,6 ч. воды, 3 ч. керосина и 0,2 ч. касторового масла с дисперсией из 2 ч. яичного альбумина (1 : 1), 2 ч. TiO_2 (1 : 1) и 90 ч. воды; далее следует сушка, запаривание (8 мин.) и обработка мылом (5 мин. при 60°). О. Славина

69967 П. **Придание молестойкости растворимыми дицианамидами. Глейснер, Надь** (Mothproofing with soluble dicyanamides. Gleissner Bruce D., Nagy Daniel E.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2732277, 24.01.56

Для придания кератиновым материалам молестойкости их обрабатывают 2—8%-ным водн. р-ром дицианамидных солей общей ф-лы $Me[N(CN)_2]_x$ (**I**), где Me — аммоний, щел. или щел.-зем. металл, а *x* — соответствует валентности металла. **I** осаждается на изделиях в кол-ве 2—4% от их веса. Напр., в 200 *мл* 4%-ного р-ра $NH_4[N(CN)_2]$ (**II**) погружают образец (22,5 × 57,5 *см*) шерстяной фланели, затем его отжимают, оставляя на ткани кол-во р-ра, содержащее 4% **II** от ее веса. Сушат при 40—160° (оптимальные условия 9 мин. при 160°). Обработку можно совмещать с процессом крашения кислотными красителями, причем придаваемая молестойкость сохраняется после последующей карбонизации и нескольких стирок. К. Швецова-Шиловская

69968 П. **Процесс обработки пряжи из синтетического волокна. Бойавал** (Process of treating synthetic yarns. Boyaval Robert E.) [Masurel Worsted Mills, Inc.]. Канадск. пат. 513833, 14.06.55

Процесс состоит в раздельном скручивании двух нитей в противоположном направлении, затем предварительной стабилизации их в условиях, не вызывающих усадку, далее нагревании при более высокой т-ре с тем, чтобы обеспечить усадку пряжи. После этого обе нити полностью раскручиваются, соединяются вместе и снова подвергаются крутке при соответствующем натяжении во избежание сукрутин. Вследствие такой сложной крутки пряжа приобретает свойство волнистости. После скручивания двух нитей вместе, пряжа может быть подвергнута термич. стабилизации при 76° в течение 3 мин. при натяжении. С целью усадки, нити подвергаются термич. обработке сначала при 76° в течение 3 час., а затем при 120° — 40 мин. После этого обе нити полностью раскручиваются и под натяжением снова подвергаются совместной крутке из расчета 20—80 витков на метр. Затем производится тепловая фиксация при 76° в течение 3 мин., при том же натяжении и пряжа свободно навивается на патрон. Л. С.

69969 П. **Производство полировочных тканей. Аренс** (Herstellung von Poliertüchern. Arens Hugo) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 941309, 5.04.56

При применении получаемой согласно пат. 900018 (РЖХим, 1956, 23922) эмульсии полисилоксана для силиконизирования текстильных изделий, их обрабатывают предварительно бактерицидными в-вами или же бактерициды вводят заранее в состав эмульсии. Пример. Смешивают (в вес. ч.) 12 метилполисилоксанового масла, 6 изопропилового спирта, 7 триэтиламина и 1 олеиновой к-ты и смесь выливают в 175 вес. ч. 1%-ного водн. р-ра хлоркрезолового мыла. В полученную эмульсию погружают хлопчатобумажную ткань на 15 мин. и сушат на воздухе. О. Славина

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

69970 П. **Безопасное порошкообразное аммиачно-селитренное взрывчатое вещество. Тейлор, Рид** (Ammonnitratwettersprengstoffpulver. Taylor James, Reid Thomas James) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Пат. ФРГ 945011, 28.06.56

Взрывчатое в-во состоит из NH_4NO_3, тринитротолуола и NaCl (в кол-ве $\geqslant$35%) с частицами определенной степени измельчения. К смеси, содержащей 11,9 ч. чешуйчатого тринитротолуола и 53,1 ч. нитрата аммония, обработанного с поверхности 0,1% натриевой соли трисульфо-*n*-розанилина, добавляют 35% NaCl с такой степенью измельчения, что 100% его проходит через сито с отверстиями 0,252 *мм* и 58% через сито с отверстиями 0,1245 *мм*. Скорость его детонации 2400 *м/сек*. Передача детонации, инициируемой капсюлем № 3 от патрона длиной 76,2 *мм* и диам. 31,75 *мм* к такому же патрону того же взрывчатого в-ва, определяется расстоянием 25,4 *мм*. Работоспособность его равна 1,15 *г/см*^{3} при давл. 1,4 *кг/см*^{2}. Свободно подвешенный патрон его весом 169,8 *г* не воспламеняет воздушную смесь, содержащую 9 об.% метана. М. Фишбейн

69971 П. **Инициирующее взрывчатое вещество. Ноддин, Спейт** (Blasting initiator composition. Noddin George Adelbert, Spaeth Charles Philip. Пат. США 2717204, 6.09.55

Запатентован инициирующий состав для изготовления электрокапсюлей-воспламенителей замедленного действия, содержащий 0,5—3,0% аморфного бора и 99,5—97,0% свинцового сурика. И. Левин

69972 П. **Метод диспергирования паров дифенилхлорарсина и других веществ. Стивенсон** (Method of dispersing vaporized diphenylchlorarsine. Stevenson Reston) [United States of Amerika as represented by the Secretary of War]. Пат. США 2730482, 10.01.56

Для получения аэрозолей путем диспергирования в воздухе дифенилхлэрарсина (I) и других маскирующих и раздражающих в-в газообразные продукты образующиеся при горении горючих материалов, напр. твердых порохов, пропускают через рыхлый слой $(NH_4)_2CO_3$ или какого-либо другого, легко испаряющегося или разлагающегося материала. Образующуюся при этом газообразную смесь охлаждают до т-ры, при которой происходит только испарение, но не разложение I, и пропускают их через рыхлый слой I и стеарата аммония, циануксусной к-ты или 2,4,6-трибромфенола, испаряющихся при более низких т-рах, чем I. Образующиеся в результате пары диспергируют эжектором в виде лентообразной струи, создающей в воздухе тонкие аэрозоли. М. Фишбейн

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

69973. **Вклад китайских химиков в фармахимию. Часть I. Естественные лекарственные вещества. Сюй Чжи-фан** (中國化學家對於藥物化學的貢獻. I.天然藥物. 許植方), 化學世界. Хуасюэ шицзе, 1955, № 8, 350—358 (кит.)

Обзор. Библ. 124 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, Бх, 1956, 3972.

69974. **Получение наркотина из соломы мака. Людвицкий, Гурецкий** (Otrzymywanie narkotyny ze słomy makowej. Ludwicki Henryk, Górecki Piotr), Acta polon pharmac., 1956, 13, № 6, 447—452 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан метод полного выделения наркотина из соломы мака, применяемой для получения алкалоидов. Содержание наркотина в указанном сырье составляет ~0,01%. Н. М.

69975. **Получение концентратов витамина А методом хроматографии. Вендт В. П.** В сб.: Технол. и применение витамина А и каротина, М., 1956, 69—73

Хроматографич. способ получения концентратов витамина А (I) из малоактивного, но имеющегося в больших кол-вах в СССР сырья предусматривает предварительный частичный щел. гидролиз печени, омыление жира и вымораживание стеринов, причем в процессе гидролиза и омыления жира прибавляют небольшое кол-во Na_2S, препятствующее окислению и увеличивающее выход I на 15—20%. Хроматографирование проводят под давлением CO_2 на Al_2O_3. Через колонку фильтруют дихлорэтановый экстракт, освобожденный вымораживанием от большей части стеринов и элюируют чистым дихлорэтаном, собирая элюаты отдельно по содержанию I, устанавливаемому р-цией с $SbCl_5$. Р-ритель отгоняют в токе CO_2. Исходным сырьем служила печень скатов *Trigon pastinaca*; получены 3 вида препаратов с активностью 1,2 млн., 0,72 млн. и 0,416 млн. и. е. I (большая часть с 1,2 млн. и. е.) с выходом 83,5%. Указанный метод целесообразно сочетать с предварительной молекулярной дистилляцией, обеспечивающей продукт с активностью 200 000 и. е. I на 1 *г*, из которого омылением и хроматографированием неомыляемой фракции получены концентраты с активностью 1,5—1,8 млн. и. е. I на 1 *г* с выходом I 90%. Для получения препаратов с большей активностью необходимо более тщательное удаление стеринов. Ю. Вендельштейн

69976. **Усовершенствование технологии производства каротина из моркови и тыквы. Шнайдман Л. О.** В сб.: Технол. и применение витамина А и каротина, М., 1956, 30—38

Работы, проведенные ВНИВИ, показали эффективность новой технологии произ-ва каротина (I) путем термич. обработки (паровой бланшировки) сырья, прессования, высушивания жома на вальцовых сушилках и экстракции I дихлорэтаном; масло, полученное после отгонки р-рителя, содержащее I, каротиноиды и другие жирорастворимые в-ва, перерабатывают на кристаллич. I или разбавляют растительным маслом до нужной конц-ии. Заводские испытания показали общий выход I в сухом жоме 77,2% к введенному с замороженной морковью и тыквой и 79,2% I к введенному с свежей тыквой; приведены таблицы баланса I и сухих в-в. Общий выход I из тыквы 95,9%, из моркови — 79%. Приведена технологич. схема произ-ва I методом термич. обработки сырья. Полупроизводственные испытания экстракции I из коагулята растительным маслом в 6-членной батарее дали выход I 86—88% при неопределенных потерях I 3,7—5,2%.

Батарейная экстракция рекомендована для промышленного применения. Для снижения потерь I (главный фактор распада I — воздух) рекомендуется во всех стадиях произ-ва I исключить продувку сжатым воздухом, а при расфасовке препаратов I оставлять недолив только с учетом коэфф. расширения масла и производить деаэрацию концентратов I перед укупоркой пропусканием CO_2 или N_2 в течение 15 мин. при 20°. Ю. Вендельштейн

69977. **Растительные экстракты, обогащенные витамином С. Симеонов** (Обогатени растителни екстракти на витамин С. Симеонов Симеон Петров). Науч. тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст — Пловдив, 1955, 2, 5—8 (болг.; рез. русск.)

В некоторых сортах гладиолусов найдено высокое содержание витамина С (I) — до 3800 *мг*% (от сухого в-ва). Экстракция I лучше всего протекает при подкислении HCl (к-та) до pH 3,5. Экстракты достаточно устойчивы: за 15 дней потеря составляет ~ 6% I от общего содержания I. В лабор. условиях экстрагируют ~ 60% I. Концентраты, полученные сгущением экстрактов пригодны для хранения, за 4 месяца они теряют ~ 33% своей активности. О. Магидсон

69978. **Об окислении фитостерина, полученного из отходов после очистки винного камня. Моделли, Верчеллоне** (Nota sull'ossidazione della fitosterina ottenuta dalle fecce del cremor tartaro. Modelli Renato, Vercellone Alberto), Chimica e industria, 1956, 38, № 5, 403—406 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описывается метод определения стигмастерина в присутствии других фитостеринов, основанный на свойстве ацетилтетрабромстигмастерина противостоять окислению в условиях, когда другие ацетилдибромпроизводные стеринов окисляются. И. Скурихин

69979. **Получение настоек и сухих экстрактов из** *Radix Ipecacuanhae Semen Strychni* **и** *Cortex cinchonae* **по методу ускоренной эваколяции. Ольшевский, Деркачова** (Otrzymywanie nalewek i wyciągów suchych z radix Ipecacuanhaé, Semen Strychni i Cortex Cinchonae metoda ewakolacji przyspieszonej. Olszewśki Z., Derkaczowa M.), Acta polon pharmac., 1956, 13, № 2, 147—153 (польск.; рез. русск., англ.)

Сравнительное исследование способов экстракции вышеназванного растительного сырья показало, что: 1) при перколяции высота массы обрабатываемого материала оказывает положительное влияние на содержание активных в-в в жидком экстракте; 2) эваколяция (фильтрация при пониженном давлении), как способ экстракции растительного сырья, дает более полное выщелачивание этих в-в, чем перколяция в тех же условиях; 3) ускоренная эваколяция (24-часовое выщелачивание с помощью прибора Кесслера) не только значительно сокращает время экстракции, но также дает лучшее выщелачивание активных в-в. Из данных жидких экстрактов дальнейшей обработкой можно получить настойки или сухие экстракты. Л. Михельсон

69980. **Некоторые замечания о лакричном корне. Хамперль** (Neke napomene o rodu Glycyrrhiza. Hamperl Josip Zvonimir), Farmac glasnik, 1956, 12, № 1-2, 1—10 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Обзор данных о распространении солодки и продукции лакричного корня в разных странах. Библ. 29 назв. А. Травин

69981. **Опыты получения кардиолипина и пригодного для серологических целей лецитина. Варшаньи, Ульман** (Kísérletek cardiolipin és szerológiai célra megfelelő lecitin hazai előállítására. Varsányi Dénes, Ullmann Agnes), Kísérl. orvostud., 1956, 8, № 3, 255—264 (венг.; рез. русск., нем.)

Описаны опыты получения кардиолипина (I) из сердца крупного рогатого скота и лецитина (II) из того же сырья и из яичного желтка. Для получения I разработаны некоторые модификации известных методов. Стабильные препараты II, пригодные для серологич. целей, приготовлены при применении особым образом активированной Al_2O_3. А. Травин

69982. **Масса для суппозиториев «Массупал». Зое, Кастель** (Die Suppositorienmasse «Massupol». Soose E., Kastel A.), Österr. Apoth.-Ztg., 1956, 10, № 14, 224—225 (нем.)

Исследованы свойства «Массупола» (I), препарата для изготовления суппозиториев. Во многих отношениях (консистенция, зависимость т-ры застывания от степени перегрева, влияние повторного плавления на время застывания, способность смешиваться с водн. р-рами лекарственных в-в и т. д.) I имеет преимущества перед наиболее употребительным для данной цели маслом какао. А. Травин

69983. **Об антисептических и дезинфицирующих аэрозолях в стеклянной аппаратуре. Мина** (Glass aerosols for antiseptics and disinfectants. Mina Francis A.), Glass Packer, 1955, 34, № 8, 33—34 (англ.)

Описаны двух- и трехфазные системы для пульверизации антисептиков и дезинфицирующих в-в при низких давлениях, позволяющих применять стеклянную аппаратуру. Показано, что, кроме отсутствия коррозионных явлений, одним из преимуществ таких систем является устойчивость препаратов при хранении. А. Травин

69984. **Физические методы в фармацевтическом анализе. Проктор** (Physical methods in pharmaceutical analysis. Proctor K. A.), Export Rev. Brit. Grug. and Chem. Ind., 1956, 17, № 196, 31—37 (англ.)

Описан опыт применения в фармацевтич. лаборатории методов: спектрографич. полуколичественного анализа, спектрографич. исследования твердых в-в и р-ров, пламенной фотометрии, спектроскопии в УФ- и ИК-лучах и флуориметрии. А. И. Травин

69985. **Количественный анализ применяемых в терапии препаратов кальция при помощи катионита. Ясинский, Марцинковская** (Analiza ilościowa preparatów wapniowych stosowanych w lecznictwie za pomocą kationitu. Jasiński Tadeusz, Marcinkowska Krystyna), Dissert. pharmac. PAN, 1956, 8, № 3, 177—180 (польск.; рез. англ., русск., нем.)

Проведено колич. определение кальция в растворимых и нерастворимых в воде терапевтич. препаратах при помощи сульфированного польского угля. Н. М.

69986. **Влияние содержания кальция на липкость раствора аравийской камеди. Борковский, Ольшак** (Wpływ zawartości wapnia na lepkość roztworów gumy arabskiej. Borkowski B., Olszak), Acta polon. pharmac., 1956, 13, № 1, 53—56 (польск.; рез. русск., англ.)

Показано, что содержание Ca в аравийской камеди не может служить основанием для оценки качества последней, так как между содержанием Ca в камеди и вязкостью ее р-ров не обнаружено прямой зависимости. Проверена точность метода определения Ca при помощи комплексона III. А. Травин

69987. **Способ быстрого определения фенацетина в присутствии ацетилсалициловой кислоты, кофеина и кодеина. Фалекс** (A rapid method for the determination of phenacetin in the presence of acetylsalicylic acid, caffeine and codeine. Falex O.), Australas. J. Pharmacy, 1956, 37, № 433, 7—8 (англ.)

Предложен метод быстрого определения фенацетина (I), основанный на кислотном гидролизе I и диазотировании *n*-фенетидина. Смесь 0,5 *г* I и 30 *мл* 10%-ной

H_2SO_4 кипятят 1 час, прибавляют 10 *мл* HCl (к-та) и титруют при 15—20° и энергичном перемешивании 0,1 *M* р-ром $NaNO_2$ до появления в реакционном р-ре свободной HNO_2. 1 *мл* 0,1 *M* р-ра $NaNO_2$ отвечает 0,01792 *г* I. А. Травин

69988. **Хроматографическое исследование таблеток, содержащих аспирин, фенацетин и кофеин. Голдстейн, Сандерс** (Note on chromatographic assay of aspirin, phenacetin and caffeine tablets. Goldstein S. W., Sanders D. P.), Drug Standards, 1955, **23**, № 5, 180 (англ.)

Для определения фенацетина (I) и кофеина (II) в таблетках, в смесях с аспирином (III) исследуемые образцы растворяют в хлф., р-р фильтруют, фильтр промывают хлф., из фильтрата удаляют III промыванием 4%-ным р-ром $NaHCO_3$, а I и II в промытом водой хлороформенном р-ре хроматографически разделяют по методу Бейнса (см. РЖХим, 1956, 79391). Указанным способом определяется 93,2—101,2% исходного II и 95,0—100,7% исходного I. Ю. Вендельштейн

69989. **Определение рапонтицина в корне ревеня методом хроматографии на бумаге, при подозрении на фальсификацию корня. Патак** (Důkaz rhaponticinu papírovou chromatografií při porušování Radix Rhei. Paták Miloslav), Českosl. farmac., 1956, **5**, № 1, 36—37 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Предложен способ открытия малых кол-в репонтицина (I) в корне ревеня. Экстракт из 0,2 *г* корня, приготовленный нагреванием с 2,5 *мл* ацетона и 2,5 *мл* воды на водяной бане, наносят на бумагу (ватман № 1) и оставляют на 20 мин. в вакуум-эксикаторе. Хроматограмму проявляют при 19 ± 1° смесью $CHCl_3$ и ацетона (69 : 23), насыщ. водой, и просматривают в ультрафиолетовом свете; R_f = 0,25. Описанным методом может быть обнаружено 0,5‰ I. А. Травин

69990. **К вопросу об определении бацитрацина и неомицина в комбинированных препаратах. Лингнау, Махек** (Ein Beitrag zur Bestimmung von Bacitracin und Neomycin in Kombinationspräparaten. Lingnau J., Machek G.), Scientia pharmac., 1955, **23**, № 4, 234—240 (нем.)

Комбинированный препарат (таблетки, мазь, порошок и т. п.), содержащий бацитрацин (I) и сульфат неомицина (II), встряхивают в чистом этаноле, отделяют нерастворившийся II. Растворенный в этаноле I разбавляют 0,1 *M* фосфатным буфером (pH 6,0), а затем определяют биологич. методом (тестмикроб *Micrococcus flavus*). Нерастворенный II растворяют в 0,1 *M* фосфатном буфере (pH 8,0) и определяют при помощи *Bacillus subtilis*. Л. Хаскин

69991 Д. **Количественное определение симпатомиметических аминов с применением ионообменных смол. Винсент** (Quantitative determination of sympathomimetic amines through the use of ion exchange resins. Vincent Muriel Celeste. Doct., diss. Univ. Washinhgton, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 9, 1502 (англ.)

69992 П. **Способ получения N-этил-α,α-диметилсукцинимида** (Fremgangsmåde til fremstilling af N-aetyl-α,α-dimetylsuccinimid) [Parke Davis & Co.]. Дат. пат. 79705, 15.08.55

N-этил-α,α-диметилсукцинимид (I) получают, действуя α,α-диметилянтарной к-той (II) или ангидридом II по крайней мере на 1 *экв* $C_2H_5NH_2$ (лучше применять избыток $C_2H_5NH_2$) и нагревая полученный промежуточный продукт при 100—350° (190—210°) в течение ~1 часа. 10 *г* II понемногу прибавляют к 20 *г* 50%-ного водн. $C_2H_5NH_2$; воду и избыток амина отгоняют, нагревая остаток до 200°. Полученный I перегоняют в вакууме, т. кип. 76—77°/5 *мм*, выход 76%. 10 *г* ангидрида II постепенно прибавляют к 10 *г* 50%-ного спирт. р-ра $C_2H_5NH_2$, спирт и избыток амина отгоняют, остаток нагревают до 210°, пока не прекратится выделение $C_2H_5NH_2$. Перегонкой выделяют I, выход 79%. I обладает противосудорожным действием и может применяться при лечении эпилепсии. Б. Фабричный

69993 П. **Способ получения *трео*-N-ацетил-β-*n*-нитрофенилсерина** (Verfahren zur Herstellung von *threo*-N-Acetyl-β-*p*-nitrophenylserin) [Parke, Davis a. Co.]. Швейц. пат. 301438, 16.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 39, 9150 (нем.)]

При взаимодействии этилового эфира *dl-эритро*-β-*n*-нитрофенилсерина с хлоргидратом ацетимидоэтиловым эфиром в спирте получают *dl-эритро*-2-метил-4-карбэтокси-5-*n*-нитрофенилоксазолин (т. пл. 135—136°), который омыляют нагреванием с разб. р-ром NaOH, упаривают, подкисляют конц. HCl до кислой р-ции на конго, подщелачивают р-ром NaOH и обрабатывают HCl (к-той); получают *трео*-N-ацетил-β-*n*-нитрофенилсерин, т. пл. 194—196°, являющийся промежуточным продуктом при синтезе левомицетина. А. Травин

69994 П. **Способ получения 1-(3',4'-диоксифенил)-1-оксо-2-аралкиламиноэтанов** (Fremgangsmåde til fremstilling af 1-(3',4'-dioksyfenyl)-1-okso-2-aralkylaminoaetaner) [Troponwerke Dinklage & Co.]. Дат. пат. 79169, 25.04.55

Соединения общей ф-лы 3,4-$(OH)_2C_6H_3COCH_2NHC_6H_5$ (R — 2-валентный углеводородный остаток с цепью, содержащей 2—4 атома C, напр., $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH(CH_3)CH_2-$ или $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$; аралкильная группа бензольного ядра может содержать заместителями углеводородные остатки — алкилы) получают р-цией α-галоидацетофенонов общей ф-лы 3,4$(OR')_2C_6H_3COCH_2X$ (R' — H или остаток карбоновой к-ты, X — галоид) с аралкиламинами ф-лы $H_2N-R-C_6H_5$. 3,4-$(OH)_2C_6H_3COCH_2Cl$ встряхивают при т-ре ~20° с избытком (~9 молей) γ-фенилпропиламина до получения р-ра. Этот р-р подкисляют при охлаждении льдом 20%-ной HCl, свободной от Fe, через некоторое время отделяют хлоргидрат 1-(3',4'-диоксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино)-1-оксоэтана, т. пл. 224—226° (из CH_3OH). Из водн. р-ра хлоргидрата прибавлением слабой щелочи, напр. разб. водн. NH_3, выделяют свободное основание.— 3,4$(OH)_2C_6H_3-COCH_2Cl$, вводят в р-цию с $H_2NCH(CH_3)CH_2CH_2C_6H_5$, как указано выше. Получают хлоргидрат 1-(3',4'-диоксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-1-оксоэтана, т. пл. 225—226°. Продукты обладают бронхоспазмолитич. действием и могут применяться при лечении астмы. Б. Фабричный

69995 П. **Способ получения молекулярного соединения 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламинопиразолона-5. Бодендорф** (Verfahren zur Herstellung einer Molekülverbindung des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolons. Bodendorf Kurt) [C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 939929, 8.03.56

Патентуемое молекулярное соединение 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламинопиразолона-5 (I) с 1 молем салициламида-0-уксусной к-ты (II) получают обычной р-цией обмена. Неактивный сам по себе II придает мол. соединению ярко выраженное жаропонижающее, анальгетич. и противоревматич. действие, а также препятствует повышению т-ры. Соединение легко переносится при пероральном и парентеральном применении и обладает половинной токсичностью пиразолоновых соединений. Пример: смесь 19,5 *г* II, 23 *г* I и 50 *мл* воды нагревают 15 мин. на водяной бане, прозрачный р-р, упаривают в вакууме и получают соединение с т. пл. 156—158°, легко растворимое в воде. Ю. Вендельштейн

69996 П. Фенотиазиновые спазмолитики. Уэстон (Phenothiazine antispasmodics. Weston Arthur W.) [Abbott Lab.]. Канад. пат. 515653, 16.08.55

Патентуются спазмолитики фенотиазинового ряда RCOSR'NR''R''', где R — фенотиазинил-10, R' — алкиленовый радикал C_2—C_4, R'' и R''' — низшие алкилы, содержащие до 4 атомов С включительно (или NR''R''' — содержащий азот гетероцикл), и способ их получения, заключающийся во взаимодействии галоидангидридов фенотиазин-10-карбоновой к-ты с меркаптосоединениями HSR'NR''R'''. А. Травин

69997 П. Способ получения 1-(*n*-оксифенил)-1-окси-2-(аралкиламино)-пропанов (Fremgangsmåde til fremstilling af 1-(*p*-oksifenyl)-1-oksy-2-(aralkylamino)-propaner) [K. G. Troponwerke Dinklage & Co.]. Датск. пат. 78537, 6.12.54

Соединения общей ф-лы *n*-$HOC_6H_4CH(OH)CH(CH)_3$-$NHRC_6H_5$, где R — 2-валентный алифатич. углеводородный радикал с 2—5 атомами С, не содержащий заместителей или имеющий в качестве заместителя одну CH_3-группу, получают, гидрируя в присутствии Pd-катализатора в-ва общей ф-лы *n*-$R'OC_6H_4CH(OH)$-$CH(CH_3)NHRC_6H_5$, где R' — фенилметильная группа. 2,8 *г* бензилового эфира 1-(*n*-оксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-пропанола, т. пл. 135—136° (из CH_3OH), встряхивают со смесью равных кол-в $C2H_5OH$ и CH_3OH в присутствии 1 *г* $Pb(OH)_2/BaSO_4$-катализатора в атмосфере H_2. Через 30 мин. поглощается 1 моль H_2 на 1 моль исходного в-ва и образуется 1-(*n*-оксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-пропанол-1, который после выделения и очистки имеет т. пл. 110—112°. Продукты обладают терапевтич. действием, они пригодны для регулирования кровяного давления и предотвращения нарушений кровообращения. Б. Фабричный

69998 П. Способ получения 1-фенил-1-(5-метилтиазолил-2)-3-диметиламинопропанов. Сунагава, Окада, Дунъура, Накадзава (1-フエニール.-1-(5メチル-2-チアツオリール)-3-ヂメチルアミノプロパンの製造法。砂川玄俊，岡田清治，檀浦共之，中澤準一) [三共株式會社， Санкё кабусики кайся]. Японск. пат. 2971, 29.05.54

Взаимодействием фенилацетонитрила и его парапроизводных с диметиламиноэтилхлоридом (I) в присутствии $NaNH_2$ получают соответствующие α-фенил-α-(β-диметиламиноэтил)-ацетонитрилы, р-цией последних с 2-хлор-5-метилтиазолом (II) в присутствии $NaNH_2$ получают α-фенил-α-(5-метилтиазолил-2)-α-(β-диметиламиноэтил)-ацетонитрилы, гидролизом которых получают α-фенил-α(-5-метилтиазолил-2)-γ-диметиламинопропаны. К р-ру 0,1 моля фенилацетонитрила и 0,1 моля I в 50 *мл* толуола прибавляют 0,1 моля $NaNH_2$ и кипятят несколько часов, смесь разлагают лед. водой и отгонкой толуола выделяют α-фенил-α-(β-диметиламиноэтил)-ацетонитрил, т. кип. 135—137°/4 *мм*. Р-цией последнего с II и $NaNH_2$ получают α-фенил-α-(5-метилтиазолил-2)-α-(β-диэтиламиноэтил)-ацетонитрил, т. кип. 175—179°/2 *мм*, который гидролизуют ~4-кратным кол-вом 50—80%-ной H_2SO_4 в течение нескольких часов, разбавляют водой, подщелачивают, извлекают C_6H_6 и отгонкой C_6H_6 и перегонкой выделяют 1-фенил-1(5-метилтиазолил-2)-3-диметиламинопропан, т. кип. 148—150°/1 *мм*; пикрат, т. пл. 109—110°. Аналогично из 0,1 моля *n*-хлорфенилацетонитрила, 0,1 моля I, 0,1 моля II в 50 *мл* толуола и 0,2 моля $NaNH_2$ получают α-(*n*-хлорфенил)- α- (5-метилтиазолил-2)- α- (β-диметиламиноэтил)-ацетонитрил, т. кип. 166—171°/1 *мм*, а из него — 1- (*n*-хлорфенил) -1- (5-метилтиазолил-2)- 3-диметиламинопропан, т. кип. 152—153°/1 *мм*; малеат, т. пл. 128—129°. Полученные соединения пригодны в качестве лекарственных средств. В. Уфимцев

69999 П. Способ получения стеринов из стеринсодержащих веществ. Оверхофф, Хакман (Processes of producing sterols from materials containing same together with other substances. Overhoff Johan, Hackmann Johannes T.) [N. V. Veenendaalsche Sajet-en Viischahtfabriek voorheen Wed. D. S. van Schuppen and Zoon]. Канадск. пат. 519754, 20.12.55

Предложен способ получения продуктов присоединения стерина из стеринсодержащих материалов, взаимодействием последних с солями, способными образовывать продукты присоединения с низшими алифатич. спиртами и с моно- или поливалентными фенолами, напр. с солями металлов II, VI и VII групп периодической системы. После выделения из реакционной смеси образовавшегося продукта присоединения его разлагают водой на соль и стерин. Приводится частный случай применения в качестве названных солей $MnCl_2 \cdot 4H_2O$: стеринсодержащий материал нагревают с солью Mn в присутствии небольшого кол-ва воды (0,5—2,5%). Е. Зиллер

70000 П. Инъекционные препараты нестероидных гормонов (Injection preparations of non-steroids.). [Schering A.-G.]. Австрал. пат. 166206, 22.12.55

Способ приготовления высококонцентрированных инъекционных препаратов нестероидных гормонов (I) состоит в том, что I превращают в их производные (или смесь производных), обладающие настолько низкой т-рой плавления, что их можно употреблять для инъекции непосредственно или в смеси с небольшим кол-вом р-рителя в расплавленном состоянии, не причиняя ожога клеткам ткани. А. Травин

70001 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 720429, 22.12.54

Патентуются эфиры 14α,17α,21-триоксипрегнен-4-диона-3,20 (I) и карбоновых к-т и способ их получения взаимодействием I с ацилирующим агентом, напр. ангидридом карбоновой к-ты. В качестве этерифицирующих агентов можно применять уксусный и пропионовый ангидриды и хлорангидриды триметилуксусной, β-циклопентилпропионовой и бензойной к-т; I получают окислением 17α,21-диоксипрегнен-4-диена-3,20 с помощью культуры гриба *Helicostylum piriforme*. Ю. Вендельштейн

70002 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.].Англ. пат. 716676, 13.10.54

Патентуется 3β-окси-5-прегнентрион-7,11,20 и способ его получения окислением 3β,7,11α-триокси-5-прегненона-20 или 3β-11α-диокси-5-прегнендиона-7,20 при помощи CrO_3, $KMnO_4$ или N-бромсукцинимида, в присутствии связывающих к-ты агентов. Кол-во окислителя и продолжительность р-ции окисления определяются таким образом, чтобы окислить спиртовые группы в положениях 7 и 11, не затрагивая спиртовой группы в положении 3. А. Травин

70003 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 723159, 2.02.55

6-ацилокси-11-кетопрогестероны получают действием на 6-окси-11-кетопрогестерон этерифицирующего агента, напр. ангидрида органич. карбоновой к-ты. В примерах описано получение производных 11-кетопрогестерона (I): 6-ацетокси-I, 6-формилокси-I, 6-пропионилокси-I, 6-бензокси-I, и 6-(β-каркобсипропионилокси)-I; 6,11α-диоксипрогестерон (II) получают окислением прогестерона культурой гриба *Rhizopus arrhizus;* 6-окси-I образуется при окислении II H_2CrO_4 в р-ре CH_3COOH. Ю. Вендельштейн

70004 П. Препараты адренокортикотропного гормона с протрагирующими действием и способ их получения. Вермерен (Preparations of the adrenocorticotropic hormone having a protracted effect and

method for producing same. Vermehren T. L. M.). Англ. пат. 736385, 7.09.55

Препарат АКТГ с протрагирующим действием представляет собой продукт р-ции гормона с растворимым в воде простым эфиром целлюлозы (I), содержащим свободную карбоксильную группу, напр. метил-I, Na-карбоксиметил-I, оксиэтил-I. Предпочтительны простые эфиры спиртов, содержащие в добавление к спиртовой группе кислотную группу, напр. гликолевой к-ты. Препарат применяют в виде водн. р-ра, содержащего 0,5—5% простого эфира I, в виде соли, напр. Na-соли, при содержании гормона 20 м. е./моль.

Ю. Вендельштейн

70005 П. Способ получения циркуляторного гормона, калликреина (Procédé de production de l'hormone circulatoire kallikréine) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1092335, 20.04.55 [Prod. Pharmac., 1955, 10, № 11, 706 (франц.)]

К р-ру, содержащему мочу или экстракт калликреина из мочи (а также к термолизату или автолизату поджелудочной железы), прибавляют водн. р-р соли Pb или Zn; получают адсорбаты, из которых при помощи р-рителей вымывают активное в-во.

А. Травин

70006 П. Соединения пенициллина с эфиром 4-аминобензойной кислоты (4-aminobenzoic acid ester compounds of penicillin) [Farbwerke Hoechst A.-G., Vorm. Meister, Lucius & Brüning], Англ. пат. 721477, 5.01.55

Патентуемые соединения общей ф-лы n-H_2N-o-$RC_6H_3COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot R'$ (I) (R — NH_2 или низший алкил, содержащий до 3 атомов C, a R'-пенициллин в виде к-ты) получают р-цией соли (напр., хлоргидрата) основного эфира замещ. 4-аминобензойной к-ты общей ф-лы n-NH_2-o-$RC_6H_3COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (II) с солью пенициллина (напр., Na-солью) в водн. среде, или р-цией указанного выше свободного основного эфира ф-лы II с пенициллином в присутствии органич. р-рителя, напр. эфира, этилацетата, бутилацетата или их смесей. В примерах описано получение соединений ф-лы I, где R — аминогруппа и метил.

Ю. Вендельштейн

70007 П. Способ получения соли пенициллина с N-метил-N-(1,2-*бис-п*-метоксифенил-2-оксиэтил)-амином. Янг (Förfarande för framställning av penicillinsalter av N-metyl-N-(1,2-*bis-p*-metoxifenyl-2-hydroxietyl)-amin. Young V. V.) [Commercial Solvents Corp.] Швед. пат. 151037, 9.08.55

Для получения указанной соли, действующей на патогенные микроорганизмы, водорастворимые соли пенициллина вводят в р-цию с N-метил-(N-1,2-*бис-п*-метоксифенил-2-оксиэтил)-амином. Б. Фабричный

70008 П. Способ получения 2-хлорпрокаиновой соли пенициллина (Fremgangsmåde til fremstilling af 2-klorprokainsaltet af penicillin) [Eli Lilly and Co.]. Датск. пат. 79338, 6.60.55

2-хлорпрокаиновую соль пенициллина (I — пенициллин) получают, смешивая I или соль I с р-ром 2-хлорпрокаина (II) или соли II в р-рителе, относительно плохо растворяющем 2-хлорпрокаиновую соль I. 40 *г* очищ. Na-соли бензилпенициллина (III — бензилпенициллин) растворяют в 5 *л* воды при 5°. К р-ру добавляют H_2SO_4 до pH ~ 2,2; кислый р-р экстрагируют 5 *л* амилацетата. К экстракту постепенно добавляют холодный р-р 32 *г* II в 500 *мл* амилацетата. Выпавшие кристаллы 2-хлорпрокаиновой соли III отфильтровывают, промывают ацетоном и сушат в вакууме. К р-ру 5 *г* очищ. К-соли III в 100 *мл* холодной воды постепенно прибавляют при перемешивании р-р 4,5 *г* хлоргидрата II в 100 *мл* воды. Выпадает кристаллич. 2-хлорпрокаиновая соль III. К 500 *мл* водн. р-ра, содержащего смесь Na-солей пенициллина -G, -F, дигидропенициллина-F, и пенициллина-К (общее кол-во ~ 20 *г*), прибавляют р-р ~ 22 *г* сульфата II в 200 *мл* воды. Выпадает 2-хлорпрокаиновая соль I. Эта соль очень мало растворима в воде и обычных органич. р-рителях, растворимость в воде 2-хлорпрокаиновой соли III составляет 0,25 вес.% при 29°. Очищ. 2-хлорпрокаиновая соль III имеет т. пл. 92—99°, 2-хлорпрокаиновые соли пенициллина-F или дигидропенициллина-F плавятся примерно в тех же пределах. Б. Фабричный

70009 П. Способ получения пенициллиновых препаратов с продолжительным действием, пригодных для перорального применения. Херольд, Ржепа (Fremgangsmåde til fremstilling af et peroralt virksomt penicillinpraeparat med protraheret virkning. Herold Milos, Repa Josef) [Penicilin Narodni Podnik]. Датск. пат. 79045, 28.03.55

Водорастворимую соль пенициллина, напр., прокаинпенициллин или дибензилэтилендиаминпенициллин в сухом состоянии (или в виде р-ра в водн. ацетоне или разб. спирте), смешивают с диметиламинофенилдиметилпиразолом (I). 1000 *г* прокаинпенициллина смешивают с 500 *г* I и превращают в таблетки, желатиновые капсули, водн. суспензии и т. д. Получаемое в-во может быть растворено в водн. ацетоне (70 ч. чистого ацетона и 30 ч. воды). Р-р фильтруют и упаривают досуха. 200 *г* дибензилэтилендиаминпенициллина смешивают с 150 *г* I и превращают в таблетки и т. п. Водн. р-р 400 *г* пиперидинобензгидрилового эфира пенициллина смешивают с р-ром 400 *г* I и 600 *мл* C_2H_5OH, смесь упаривают досуха в вакууме, остаток превращают в препараты, пригодные для перорального применения. Б. Фабричный

70010 П. Способ очистки антибиотика 106-7. Бус, Ньюстед, Треннер (Verfahren zur Reinigung des Antibiotikums 106—7. Buhs Rudolph Paul, Newstead Edwin Gerald, Trenner Nelson Richard) [Merck & Co., Inc.]. Пат. ФРГ 934542, 27.10.55

Ферментационную жидкость или водн. р-р неочищ. антибиотика 106-7 (I) обрабатывают кислым катионитом (Амберлит JR 120 (II), Дауэкс 50, Дуолит C-10), применяемым в форме соли (предпочтительно натриевой), адсорбат вымывают основанием (предпочтительно NH_4OH) и из элюата обычным образом получают I с повышенной активностью. В 5-литровый ферментатор загружают 3,2 *л* водн. среды, содержащей 3% соевой муки, 2% декстрозы, 0,75% растворимых составных частей барды и 0,25% NaCl, стерилизуют при 120° (1,5 часа), вносят по охлаждении 200 *мл* культуры *Streptomyces* 106-7 и ферментируют 96 час. при 28,5° с аэрацией и размешиванием; после фильтрации получают 2,57 *л* ферментационной жидкости с активностью 100 стрептомициновых единиц в 1 *мл* (~ 5 ед. в 1 *мг* сухого в-ва). К 100 *мл* этой жидкости добавляют 4 *мл* 2,5 н. HCl (до pH 1,5), пропускают со скоростью 25 *мл* в 1 час через колонку с ~ 6 *г* II (в виде Na-соли), промывают 50 *мл* воды и вымывают 0,1 н. NH_4OH. Почти всё активное в-во (50—122 *ед/мг*) содержится в 20 *мл* элюата, полученного при значениях pH от 6 до 10. Ферментационную жидкость, содержащую неочищ. I, для отделения от мицелл фильтруют, обрабатывают активированным углем, снова фильтруют и высушивают при замораживании, получают твердый неочищ. I с низкой активностью (10—27 *ед/мг*). Описана очистка последнего кислыми катионитами. Активность очищ. I достигает 140—170 *ед/мг*. А. Травин

70011 П. Способ очистки растворов инсулина от силикатных примесей. Сампсон (Procédé de séparation d'impuretés siliceuses à partir de solutions d'insuline. Sampson G.) [Armour and Co.] Франц.

пат. 1093324, 3.05.55 [Prod. Pharmac., 1955, 10, № 11, 706 (франц.)]

Реакцию р-ра инсулина, содержащего примеси соединений кремневой к-ты, доводят до pH 7,5—8,5 и отделяют выпавшие в виде хлопьевидного осадка загрязнения. А. Травин

70012 П. Трихлорметилтиоцианат (Trichlormethyl thiocyanate formulations) [Sharples Chemicals Inc.]. Австрал. пат. 164335, 11.06.55

Предложены составы, содержащие в качестве терапевтически активного в-ва трихлорметилтиоцианат, обладающие нематоцидным, фунгицидным, бактерицидным или гербицидным действием. Л. Михельсон

70013 П. Терапевтические препараты, содержащие гидразид изоникотиновой кислоты, и их применение (Therapeutic preparations containing isonicotinic acid hydrazide and their use) [Geigy A.-G., J. R.]. Англ. пат. 734155, 27.07.55

Терапевтический препарат для лечения туберкулеза, содержащий 4—15 ч. гидразида изоникотиновой к-ты и 1—3 ч. тиосемикарбазона пиридин-3-альдегида, предпочтительно в смеси с фармацевтич. носителем. Активные ингредиенты можно применять в виде свободных оснований или солей с кислотами, напр. хлоргидрата, сульфата, фосфата или этандисульфоната. Применяют таблетки по 10—200 *мг*, содержащие комбинированные активные ингредиенты, лактозу, тальк, крахмал и желатин. Ю. Вендельштейн

70014 П. Рентгеноконтрастное средство (X-ray-medium) [Ortho pharmaceutical Corp.]. Австрал. пат. 164206, 4.08.55

В качестве рентгеноконтрастного средства для введения в полости органов и тканей патентуется водн. р-р поливинилпирролидона, с мол. в. 15 000—80 000 (в среднем 20 000—40 000) и коэф. вязкости 20—33, и соли йодированного органич. соединения, принадлежащего к алифатич., ароматич. или гетероциклич. ряду. Р-р имеет вязкость после стерилизации 50—300 *спуаз* при 37° и содержит в 1 *г* 150—325 *мг* йода. А. Травин

70015 П. Ушные капли. Рабинович (Ear drops. Rabinovitch J.) Англ. пат. 727035, 30.03.55

Патентуемые ушные капли состоят из р-ра одного или нескольких дихлорбензолов (в кол-ве 15—35 вес.% от веса всей смеси) в терпене, напр. в пинене или скипидаре. Необязательными составными частями являются: растительное масло, напр. оливковое или масло земляного ореха, аналгетики, напр. бензокаин или хлорбутанол и дезинфицирующее в-во — соединение четвертичного аммония, напр. хлорид или бромид цетилпиридиния. Ю. Вендельштейн

70016 П. Дезинфицирующие и дезодорирующие смеси. Траслер (Disinfecting and deodorizing compositions. Trusler Ralf B.) [The Davies-Young Soap Co.]. Канад. пат. 513904, 21.06.55

Патентуются в качестве дезинфицирующих и дезодорирующих средств смеси 1,3-дихлор-5,5′-диметилгидантоина (I), или 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоина (II) с нафталином, *п*-дихлорбензолом, камфорой, гексахлорэтаном, 4,4-диметилбензофеноном или *о*-дифенилбензолом. Вторые компоненты смеси — твердые, не растворимые в воде, легко испаряющиеся в-ва, служат как замедлители, задерживающие разложение I или II в присутствии влаги. А. Травин

См. также: Общие вопросы: профессиональные заболевания в хим.-фармацевтич. пром-сти 70740. Органич. лекарств. в-ва 68755, 68778, 68814, 68815, 68876, 68894, 68938. Алкалоиды 68507, 68987—68989, 68992, 68996, 68998—69000. Глюкозиды 68984—68986. Витамины 69001, 69003, 69004. Гормоны 68942, 68981, 68978. Антибиотики 68191, 69005—69008. Методы анализа 69207, 69209

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

70017 П. Способ сенсибилизации фотографических галоидосеребряных эмульсий (Verfahren zur Sensibilisierung photographischer Halogensilberemulsionen) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 934084, 13.10.55

Патентуется способ сенсибилизации галоидосеребряных эмульсий несимметричными включающими бензимидазоловое кольцо карбоцианинами строения (I), где R, R^1, R^2, R^3, R^4 — одинаковые или различные алкильные группы; X — кислотный остаток; B — H или атом хлора; Z — атомы для замыкания гетероциклич. колец, входящих в состав цианиновых красителей; *n* — целое число > 1. I имеют повышенную растворимость в воде и не придают фотографич. слою нежелательной окраски после обычной обработки. I получают нагреванием 1-диалкил-аминоалкил-2-метилбензимидазолов с 2 молями алкилирующего агента и конденсацией образовавшейся двучетвертичной соли с N-алкил-2-формилметиленовым производным гетероциклич. основания. Приведено 9 примеров I (*n* = 3) с остатками тиазолина, индоленина и бензселеназола, сенсибилизирующих эмульсию до 515—585 *мμ* с максимумами при 495—560 *мμ*. I могут применяться в смеси с другими карбоцианинами; особенно пригодны смеси I с ортохроматич. сенсибилизаторами типа псевдоцианинов. С. Бонгард

70018 П. Фотографические цветные компоненты (Photograjhic colour couplers) [Kodak, Ltd.]. Англ. пат. 733119, 6.07.55

Галоидосеребряный эмульсионный слой содержит цветную компоненту ф-лы (I), где X — NHCO, $(CH_2)_p$CONH, OCH_2CONH, $O(CH_2)_3CONH$ или CH==CHCONH *p* — от 0 до 4; Z — алкильная группа или щел. металл; *n* = 0 или 1; в остатке II X находится в мета- или пара-положении, а заместители в остатке III в орто- или пара-положении к X. Примеры. 4′- {[5″(3‴,5‴-дикарбметоксифенилкарбамил)-2″- (2⁗, 4⁗-ди-*трет*-амилфенокси) фенил] карбамилметокси} анилид 4-метоксибензоилуксусной к-ты получают р-цией 4-метоксибензоилуксусного эфира и диметилового эфира 5-[3′-(4″-аминофеноксиацетамино)-4′-(2‴,4‴-ди-*трет*-амилфенокси) бензамидо]изофталевой к-ты (IV). Аналогичное соединение получают из 2-метоксибензоилуксусного эфира (V) и IV. 4′-{[3″-(3‴, 5‴-дикарбметоксифенилкарбамилвалероиламидо) - 6″-(2⁗-,4⁗-ди-*трет*-амилфенокси)]бензамидо анилид 2-метоксибензоилуксусной к-ты образуется из 4′-{[3″-амино-6″-(2‴,4‴-ди-*трет*-амилфенокси)] бензамидо}анилида 2-метоксибензоилуксусной к-ты и 3,5-дикарбметоксифенилкарбамилвалероилхлорида (VI); эфирная группа при этом омыляется р-ром NaOH. IV получают восстановлением соответствующего 4-нитросоединения (VII), H_2 в присутствии Реней-никеля. VII образуется при действии *п*-нитрофеноксиацетилхлорида

(VIII) на диметиловый эфир 5-[4′-2″,4″-ди-*трет*-амилфенокси)-3′-аминобензамидо] изофталевой к-ты (IX). Вместо VIII применяют также *п*- и *м*-нитробензоилхлорид или хлорангидрид *м*-нитрокоричной к-ты. Нитросоединение восстанавливают в соответствующее аминосоединение и р-цией с V получают I. IX получают при восстановлении соответствующего 3-нитросоединения (X) в CH_3COOH. X получают р-цией 4-(2′,4′-ди-*трет*-амилфенокси)-3-нитробензоилхлорида с диметиловым эфиром 5-аминоизофталевой к-ты. VI образуется обработкой $SOCl_2$ соответствующей к-ты. 4′-{[6″-(2‴,4‴-ди-*трет*-амилфенокси)-3″-нитро]-бензамидо}анилид 2-метоксибензоилуксусной к-ты образуется при р-ции 4′-аминоанилида 2-метоксибензоилуксусной к-ты (XI) и 2-(2′,4′-ди-*трет*-амилфенокси)-5-нитробензоилхлорида: полученное нитросоединение восстанавливают в соответствующее аминосоединение Fe в CH_3COOH. XI получают восстановлением Fe в CH_3COOH. 4′-нитроанилида 2-метоксибензоилуксусной к-ты, который образуется при р-ции *п*-нитроанилина и V. V получают при р-ции метилового эфира 2-метоксибензойной к-ты и этилацетата. Водно-щел. р-р соли компоненты, а также ее эфир в виде р-ра, напр. в *о*-$C_6H_4(OCH_3)_2$, или распределенный в водонерастворимом эфире целлюлозы либо масле вводят в галоидосеребряную эмульсию. Н. Широкова

70019 П. Новые соединения, содержащие изофталилоксиациламидные группы, и их применение в фотографии. **Л о р и а, П е ш** (Nouveaux composés contenant un groupe isophtalyloxyacylamide et leurs applications, notamment en photographie. L o r i a A n t h o n y, P e s c h E d w a r d T h o m a s) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1109670, 31.01.56

Патентуется получение цветных компонент, содержащих изофталилоксиациламидный остаток, общей ф-лы Z—NHCOCH(R)—O—C=CHC(COOR′)= =CHC(COOR′)=CH, где R—H или алкил; R′—H, метил или щел. металл; Z — ароматич. ядро, связанное с остатком пиразолона, фенольной группой или группой с открытой кетометиленовой цепью. П р и м е р. Дихлорангидрид 5-оксиизофталевой к-ты (I) получают нагреванием 156 *г* 5-оксиизофталевой к-ты и 800 *мл* тионилхлорида с выходом 187 *г* (100%). Обработкой I абс. метанолом получают диметиловый эфир 5-оксиизофталевой к-ты (II) с выходом 138 *г* с кристаллизацией из 2 *л* сухого ксилола; т. пл. 163—165°. 3,5-дикарбометоксиуксусную к-ту (III) получают нагреванием метилата Na, полученного из 13,8 *г* Na и 300 *мл* абс. метанола, 63 *г* II и 41,7 *г* бромуксусной к-ты в 100 *мл* абс. метанола с кристаллизацией из ксилола; т. пл. 164—165°. Аналогично из II и α-броммасляной к-ты получают α-дикарбометоксифеноксимасляную к-ту (IV) с кристаллизацией из 50%-ного спирта, т. пл. 149—152°. Хлорангидрид III (V) получают 14-час. нагреванием суспензии 26,8 *г* III и 200 *мл* хлористого тионила. Нагреванием V и 1-окси-N- {β- [2′- (2″,4″-ди-*трет*-амилфенокси)- 5-амино-бензамидо]-этил}-2-нафтамида в лед. CH_3COOH получают 1-окси-N {β-[2′- (2″,4″-ди-*трет*-амилфенокси)-5- [α- (3,5-дикарбометоксифенокси)-ацетамидо] бензамидоэтил)-2-нафтамид (VI) с кристаллизацией из метанола; т. пл. 149—151°. Аналогично VI взаимодействием V и 1-фенил-3 {3′-[2″- (2‴,4‴-ди-*трет*-амилфенокси)- 5″-аминобензамидо]-бензамидо}-пиразолона получают 1-фенил-3-{3′-}-2″-[2″,4‴-ди-*трет*-амилфенокси]- 5″ [α- (3,5-дикарбометоксифенокси)-ацетамидо] бензамидо-бензамидо}-пиразолон (VII) с кристаллизацией из смеси ацетонитрила и пропанола: т. пл. 149—150°. Описано получение 6-{2′-[2″,4″-ди-*трет*-амилфенокси]-5′[α-(3,5-дикарбометоксифенокси) - бутирамидо]-бензамидо}-2,4-дихлор-3-метилфенола; т. пл. 194—196° (из ацетонитрила), 6-{4-(2″,4″-ди-*трет*-амилфенокси)-3-[α-(3,5-дикарбометокси)-ацетамидо]-бензамидо} - 2,4 - дихлор -3-метилфенола; т. пл. 208—210° (из *н*-бутанола), α-(4-[α′-(3,5-дикарбометоксифенокси) ацетамидо] бензоил} - 2-(2,4-ди-*трет*-амилфенокси)ацетанилида; т. пл. 287—289° (из ацетонитрила) и 6-{α-{4-[α-3,5-дикарбометоксифенокси)-*н*-бутирамидо]-фенокси}-ацетамидо}-2,4-дихлор-3-метилфенола; т. пл. 185—187° (из сп.) И. С.

70020 П. Компоненты цветного проявления для цветной фотографии (Colour couplers for colour photography) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 738138, 5.10.55

Описаны голубые компоненты, имеющие пурпурную окраску, ф-лы $C_6H_5—N=N—C_{10}H_5$(OH-*п*)[*м*-CONH—$—C_6H_4$(X-*о*)] (I), где X — атом галоида, алкокси- или феноксигруппа; другое фенильное ядро может быть замещено. П р и м е р. 1-окси-2′,5′-ди-*н*-бутокси-4-фенилдазо-2-нафтанилид получают из фенилового эфира 1,2-оксинафтойной к-ты и ди-*н*-бутилового эфира 2-аминогидрохинона при 150—200°. Аналогично из соответствующих аминов получают 1-окси-4′-*втор*-амил-2′-хлор-1-окси-5′-карбокси-2′-(2″,4″-ди-*трет*-амилфенокси)- и 1-окси-2′-(2″,4″-ди-*трет*-амилфенокси)-5′-(3‴,5‴-дикарбметоксифенилкарбамидо)-2-нафтанилид. 4-*втор*-амил-2-хлоранилин получают гидролизом соответствующего ацетанилида, получаемого хлорированием 4-*втор*-амилацетанилида. 2-(2′,4′-ди-*трет*-амилфенокси)-5-(3″,5″-дикарбметоксифенилкарбамидо)анилин получают восстановлением соответствующего нитросоединения, которое получают из 4-(2′,4′-ди-*трет*-амилфенокси)-3-нитробензоилхлорида с диметиловым эфиром 5-аминоизофталевой к-ты. 3-амино-4-(2′,4′-ди-*трет*-амилфенокси)-бензойную к-ту получают каталитич. восстановлением соответствующего нитросоединения. Фенилазогруппа может содержать заместители: метильную *трет*-амильную, метокси-, этокси-, бутокси-, нитро-, циано-, диэтиламино-, ацетамино-, карбоксиметильную, сульфометильную группу или атом хлора. И. Соловьева

См. также: Скрытое изображение 68448, 68452. Сенсибилизация 68450, 68451, 68453. Сенсибилизаторы 69871. Фотохимия красителей 69908. Ядерная фотография 68447

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. П. Белов*

70021. Проблемы анфлеража. **С о з и о** (Les problèmes de l'enflurage. S o z i o H e n r i), Parfums, cosmét., savons, 1956, № 130, 51—54 (франц.)

Подробно описан метод анфлеража, дающий высококачеств. эфирные масла, и рассмотрены перспективы его применения. Е. Смольянинова

70022. Экстракция бутаном. **М е н ь е** (L'extraction par le butane. M e u n i e r E. P.), Parfums, cosmét., savons, 1956, № 130, 62—66 (франц.)

Указывается на значительное улучшение качества эфирных масел (ЭМ) ландыша, жасмина, туберозы, листьев фиалок, дубового мха, флердоранжа, сирени, выделенных экстракцией бутаном, по сравнению с ЭМ, выделенными экстракцией петр. эфиром. Дано описание некоторых компрессоров особой конструкции, применяемых при экстракции бутаном. Е. С.

70023. Применение поверхностноактивных веществ для экстракции. **Р о в е с т и** (Utilisation des tensioactifs dans l'extraction (isolysation). R o v e s t i P a o l o), Parfums, cosmét., savons, 1956, № 130, 78—80 (франц.)

Описано применение этого метода для получения эфирных масел, хлорофилла, каротиноидов, масел, жи-

ров и алкалоидов из растительного и животного сырья. В качестве поверхностноактивных в-в (ПВ) применяют 5%-ный р-р оксиэтиленолеилового спирта или 3—4%-ный р-р американского продукта Renex. Т-ра экстракции 30—50°, жидкую фазу периодически перемешивают. При применении измельченных продуктов время экстракции 1—2 часа. Экстракционную жидкость фильтруют и добавляют 10—15% Na_2SO_4 или NaCl. После отстаивания отделяют ПВ, экстракт высушивают в вакууме для полного удаления влаги и экстрагируют хлористым метиленом или петр. эфиром. После отгона р-рителя получают экстракт и ПВ, которое снова применяют для экстракции. Достоинства метода: применение сырья без предварительной сушки, использование значительно меньших кол-в р-рителя (потери меньше), простота оборудования, большая производительность. Выход эфирного масла из корней ветиверии, полученного описанным методом,— 0,85%; (0,7% при дистилляции с паром); из листьев пачули — 4,2% (3,9% при дистилляции). Аналогичные данные приведены для других эфирных масел, а также для хлорофилла, каротиноидов, масел, жиров и алкалоидов. И. Вольфензон

70024. Определение содержания цитронеллаля в эфирном масле *Eucalyptus citriodora*. Нейберг, Копе (L'huile essentielle d'*Eucalyptus citriodora* évaluation de la teneur en citronellal. Neybergh A.-G., Copet A.), Inds parfum., 1955, **10**, № 11, 461—462 (франц.)

Для эфирного масла *Eucalyptus citriodora* показано существование зависимости между $d_4^{20}, n^{20}D$ и содержанием цитронеллаля a (в %): $a = 1507{,}98 - 1659{,}55\ d_4^{20}$; $n^{20}D = 0{,}468\ \ d_4^{20} + 1{,}046$. Содержание цитронеллаля (в пределах 50—100%) может быть вычислено по этим ф-лам с точностью ± 2%. Е. Смольянинова

70025. Прогресс в парфюмерных материалах. Часть I. Бедукян (Progress in perfumery materials. Part 1. Bedoukian Paul Z.), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 69, № 2, 34—37 (англ.)

Обзор работ за 1956 г. в области запаха и отдушек, цветочных масел, анализа душистых в-в, и в-в с запахом мускуса и амбры. Библ. 66 назв. И. Вольфензон

70026. Исследования в области косметики. Лауффер (The sphere of research. Lauffer Paul G. J.), Drug and Cosm. Ind., 1956, 79, № 1, 40—41, 124—129 (англ.)

70027. Успехи в области применения основных веществ для кожных кремов. Лейдериц (Stufen und Fortschritte auf dem Gebiet der Hautcreme-Grundstoffe. Leideritz Hans), Parfüm. und Kosmetik, 1956, **37**, № 4, 184—186, 189 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны свойства и применение цетилового спирта, холестерина, дигликольстеарата, лецитина, казеина (К). Продажный К растворяют в воде, содержащей небольшое кол-во соды, фильтруют через влажную ткань, нейтрализуют разб. HCl, сильно разбавляют водой (при 65°) и при перемешивании добавляют разб. HCl до содержания ее в р-ре 1%. Спустя 2—3 часа осадок отделяют и промывают. К получают также непосредственно из молока с выходом до 10—15%. К не рекомендуется вводить в крем, содержащий щелочь или буру. А. Войцеховская

70028. Обзор по применению силиконовых масел в мазях и кремах. Эрнст (Eine Übersicht über die Verwendungsmöglichkeiten von Siliconölen zu Salben und Cremes. Ernst Günther), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 19, 543—546 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

70029. Мазь на основе спиртов шерстяного воска. Нёйвальд (Wollwachsalkoholsalbe. Neuwald Fritz), Österr. Apoth-Ztg., 1955, 9, № 11, 168—170 (нем.)

Мази на основе спиртов шерстяного воска нейтральны, устойчивы, почти без запаха, не раздражают кожу, обладают большой глубиной проникновения в кожу и способностью поглощать и отдавать лекарственные в-ва. Эта основа с водой образует стабильную эмульсию типа «вода в масле», которая приготовляется двумя способами: 1) мазь растирают в ступке, добавляя небольшими порциями равное кол-во воды; 2) 50 ч. мази расплавляют на водяной бане, добавляют 50 ч. нагретой до той же т-ры воды, перемешивают смесь до охлаждения. Приведены рецепты основы и ряда мазей, ее включающих. Н. Фрумкина

70030. Водные аэрозоли. Калланс, Гризуолд (Water based aerosols. Callans Lee D., Griswold John), Soap and Chem. Specialties, 1957, **33**, № 1, 68—69, 71, 73, 75 (англ.)

Обзор.

70031. Парфюмерные аэрозоли. Демейс, Гутзац (Contribution à l'étude du parfumage des aérosols. Demeilliers A., Gutsatz Y.), Parfums, cosmét., savons, 1956, № 121, 92—94 (франц.)

Для применения аэрозольной упаковки парфюмерных продуктов необходимо выбрать в-во, при помощи которого осуществляется кондиционирование. Это в-во должно быть не воспламеняющимся, без запаха, не должно разъедать материал флакона и клапана и не подвергаться гидролизу. Такими в-вами могут быть галоидированные углеводороды. Флаконы лучше всего применять стеклянные, правильной формы, без острых углов или покрытые пластмассой. Е. Кабошина

70032. Бутан. Монне (Le butane. Monnet M.), Parfums, cosmét., savons, 1956, № 121, 44—45 (франц.)

Предлагается применять в качестве распылителя в аэрозолях как чистый *н*-бутан (I), так и смесь его с хлорфторпроизводными углеводородов. Е. Смольянинова

70033. Стеаратные кремы. Ротеман (Stearatcremes. Rothemann Karl), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 3, 59—60 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приводятся рецептуры и способ приготовления ночных и дневных косметич. кремов, содержащих стеариновые эфиры, пропиленгликоль и др. («Tegin», «Tegacid», «Dragil», «Dragil P», «Vanicol», «Sedetol») и в качестве эмульгатора эфир сорбита и его полиоксиэтиленовые производные («Arlacel», «Tween»). Последние безвредны и не раздражают кожу. Рекомендуется в состав этих кремов вводить эпидермин, перэстрон, экстракт плаценты и азулен. А. Войцеховская

70034. Кожа и средства для кожи. Шварц (Haut und Hautmittel. Schwarz Hans), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 11, 346—347 (нем.)

Рассмотрено действие на кожу некоторых в-в. Серу применяют в щел. среде, для чего используют известковую воду. В готовый препарат, содержащий серу, вводят 5% жира для предотвращения всплывания серы на поверхность. Хорошее действие на кожу оказывают препараты, содержащие витамин A (кожный витамин), ксантофилл, салициловую к-ту. Средство, применяемое при акнах, содержащее салициловую к-ту, готовят расплавлением 100 *г* основы «Ханс Шварц», растворением 2 *г* камфарной и 4 *г* салициловой к-т. Полученную смесь постепенно вносят в чашку при нагревании на водяной бане, где предварительно тщательно растерто 2 *г* осажденной серы. Основа «Ханс Шварц» состоит из 100 *г* белого воска DAB6, 100 *г* спермацета DAB6, 800 *г* масла земляного ореха и консерванта нипагаллина. А. Войцеховская

70035. Кожное действие некоторых гидролизатов протеинов. Сообщение 2. Гидролизаты кератина, соединительной ткани и плазмы. Лоди, Ровести (Azione cutanea di alcuni idrolisati di proteine. Nota II. Idrolisati di cheratina, di tessuto connettivo, di

pelle e di plasma. Lodi Vera, Rovesti Paolo), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget. saponi, 1955, 37, № 10, 540—543 (итал.)

Испытывалось косметич. действие гидролизатов кератина, соединительной ткани, кожи и плазмы, оптимальное кол-во которых в композиции доходило до 5%. Наибольшее положительное действие показали гидролизаты кератина, затем кожи. Гидролизат протеинов молока наименее активен. Сообщение 1 РЖХимБх, 1956, 3858. Л. Фрейдкин

70036. **Новый метод измерения жесткости кератина. Пек, Глик** (A new method for measuring the hardness of keratin. Peck Samuel M., Glick Arthur W.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, 7, № 6, 530—540 (англ.)

Описаны приборы: дурометр и тонометр, позволяющие проводить in vitro и in vivo измерения жесткости кератина (I). Найдено, что полностью дегидратированный I является очень жестким и ломким. Безводн. ланолин, минер. и соевое масла и др. не смягчают дегидратированный I, глицерин делает его более ломким. Присутствие воды способствует смягчению I, степень мягкости зависит от степени регидратации I. Отмечено, что тонометр может применяться для измерения эластичности кожи. И. Вольфензон

70037. **Токсичность моноэтаноламинтиогликолята. Уитман, Брукинс** (Toxicity of monoethanolamine thioglycolate. Whitman Ross, Brookins Martin G.), Drug and Cosm. Ind., 1956, 79, № 3, 326—327, 402—412 (англ.)

Изучена относительная токсичность применяемых в косметике моноэтаноламинтиогликолята (I) и аммонийтиогликолята (II). 12-недельное испытание на кожном покрове кроликов показало отсутствие разницы между I и II; в обоих случаях наблюдалось раздражение кожи и гистопатологич. изменения печени, почек и адреналовых желез. При испытании на кожном покрове человека показана равноценность I и II в отношении токсичности, но I вызывает меньшее раздражение кожного покрова. Показано, что моноэтаноламин менее токсичен, чем аммиак. Е. Смольянинова

70038. **Вопросы упаковки для аэрозольных препаратов. Генцш** (Abpackungsmöglichkeiten in Aerosolform. Genzsch Erwin O.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 1, 13—14 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

70039. **Поливинилхлорид в качестве упаковочного материала. Джонсон** (Polyvinyl chloride as a packaging material. Johnson K. G.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, 7, № 4, 384—392 (англ.)

70040. **Пластмассы в качестве упаковочного материала. Булл** (Plastics for packaging. Bull L. F.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, 7, № 4, 374—383 (англ.)

См. также: Определение линалоола в эфирных маслах 69210; эфирные масла 23580Бх, 23582Бх

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

70041. **Структура и вязкость латекса гевеи. I. Верхар** (The structure and viscosity of Hevea latex. I. Verhaar G.), Rubber Chem. and Technol., 1956, 29, № 4, 1474—1483; Proc. 3-rd Rubber Technol. Conf., 1954, 77—86 (англ.)

На вязкость (В) натурального латекса (Л) сильно влияет наличие в нем вискоидов (лутоидов) (I) студнеобразных тел неправильной формы размером 5—200 μ. В определялась ротационным вискозиметром Брукфильда. Свежий Л обладает структурной В, связанной с наличием системы, образованной гидратированными глобулами и агрегатами I. В свежем Л не наблюдается отчетливой зависимости В от конц-ии. При разбавлении свежего Л, В сначала возрастает (15—20% H_2O), а затем вновь падает. Это обусловлено образованием комплексов I за счет их агрегирования при ослаблении сил отталкивания и набуханием при проникновении в них воды из серума. В агрегаты I могут быть включены каучуковые глобулы. В свежего Л не связана с его конц-ией, так как Л является гетерог. смесью глобул и I. При добавлении NH_3 (до 0,05%) агрегаты I распадаются до частиц той же величины, что и глобулы и Л превращается в гомог. смесь глобул и I. При этом снижается В и появляется зависимость В от конц-ии. Дальнейшее добавление NH_3 не ведет к падению В. Добавление вместо NH_3 Na_2SO_3 (0,3%) дает менее резкое падение В, а зависимости ее от конц-ии не появляется. Распад агрегатов I идет лишь частично и не приводит к получению гомог. смеси. CH_2O не вызывает существенного изменения В, не влияет на размер и форму I и приводит к понижению стабильности Л. Связи между кол-вом CH_2O, В и размерами I не найдено. Возможно взаимодействие CH_2O с белками I. Введение химикалий, агломерирующих I, в том числе и H_2O, ведет к скрытой коагуляции, а любое изменение, способствующее распаду агрегатов I,— к увеличению устойчивости Л. И. Шмурак

70042. **Преждевременное старение каучука, подвергающегося ионизирующей радиации. Смит** (Premature ageing of rubber exposed to ionising radiations. Smith D. A.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1957, 33, № 1, 11—21 (англ.)

Приведены различные случаи изменения эластомеров в изделиях, работающих в радиоактивных средах под действием O_3, образующегося в результате радиоактивного воздействия. Резины из НК под действием O_3 дают мелкие трещины, в которых скопляется радиоактивная пыль, что затрудняет обезвреживание изделия после употребления. Поэтому изделия из НК или покрывают поливинилхлоридом (ПВХ) (0,1 *мм*) или заменяют изделиями из ПВХ (0,25 *мм*) или из СК. Кислотопроводы рекомендуется изготовлять из бутилкаучука совместно с ПВХ; они хорошо сохраняются в промежутках между работой. При очень интенсивной радиации необходимо применение хайпалона. Для воздухопроводов в умеренно радиоактивных условиях пригодны формованные изделия из НК, при усилении радиации — покрываемые лаком из вулкапрена (полиуретан) или хайпалона с эпоксидными смолами. Сделана также попытка заменить хайпалоновыми маканые сапоги из натурального латекса. Для тяжелых работ применяют перчатки из НК или неопрена (латексные) усиленные найлоном. Перчатки для герметичных шкафов для работы с радиоактивными в-вами делают преимущественно из НК, лучше сопротивляющегося проколам, в промежутках между работой перчатки покрывают защитными мешками из ПВХ. Для работы с радиоактивными маслами и другими в-вами, проникающими через НК, перчатки делают из неопренового латекса, или перчатки из НК покрывают полностью или частично слоем неопрена, что обеспечивает хорошие механич. свойства и маслостойкость; для работы с ароматич. в-вами пригодны перчатки из нитрильного каучука, но они имеют небольшую озоностойкость; перчатки из бутилкаучука имеют плохие механич. свойства. После электростатич. пылеуловителей лучше всего ставить воздухопроводы из бутилкаучука (содержание O_3 в воздухе $0,7 \cdot 10^{-6}$). В жестких кислотопроводах хорошо работают уплотнения из

бутилкаучука, часть которых, соприкасающаяся с к-той, покрыта силиконовым маслом, устраняющим смачивание прокладки. В. Кулезнев

70043. Об аминировании хлоркаучука. Кабаиванов Вл., Михайлов М., Каранова Хр., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 2, 267—270

Хлоркаучук марки «Пергут-S-90» обрабатывали 26%-ным водн. р-ром NH_3, при 95—145° и мол. отношении NH_3 к Cl 10 : 1. В продуктах р-ции определяли содержание N и Cl и ионообменную способность. С повышением т-ры продукты обедняются Cl вследствие интенсивности протекания процессов аминирования и дегидрохлорирования. Зависимость степени замещения цепей азотом и активным в процессе ионного обмена азотом от т-ры имеет максимум, равный соответственно 13,6 при 125° и 2,8 при 115—125°. При 95—105° стерич. затруднения уменьшаются вследствие протекания внутримолекулярного дегидрохлорирования, т. к. незначительное сшивание цепей не компенсирует интенсивного уменьшения степени замещения хлором. При 105—135° с возрастающей скоростью происходит межмолекулярное дегидрохлорирование, вследствие чего стерич. затруднения увеличиваются. Выше 135° интенсивное уменьшение степени замещения хлором начинает преобладать над сшиванием, что приводит к уменьшению стерич. затруднений. Продукт аминирования хлоркаучука (38,8% Cl) обладает ионообменной способностью 2,25 *мг-экв/г* (в отношении 0,05 н. HCl). И. Туторский

70044. Карбоксилатные каучуки из отходов резины. Грин, Свердруп (Caoutchoucs carboxyliques obtenus à partir de déchets de caoutchouc vulcanisé. Green Joseph, Sverdrup Edward F.), Rev. gén. caoutchous, 1957, **34**, № 1, 25—32, 57, 62, 63, 64 франц.; рез. исп., итал., англ., нем.)

Измельченные и просеянные через сито 30 меш отходы резины из НК или бутадиенстирольного каучука, освобожденные от тканей, подвергают одновременно нагреванию, механич. обработке и хим. действию 4—6% ненасыщ. соединений, напр. малеинового или янтарного ангидрида, лимонной, фумаровой, аконитовой и других к-т, диэтил- и дибутилмалеата и других в-в. Обработка осуществляется ~3 мин. в обычной аппаратуре для регенерации при 162—232°. Отходы сначала смешивают с агентами регенерации, потом загружают реактивы в виде порошков, кристаллов и т. п. Продукты р-ции, «Бизониды 400, Р-400, 1600 и 1630», обладают повышенными физ.-мех. свойствами сравнительно с обычным регенератом и рядом новых свойств: маслостойкостью, клейкостью и др. в зависимости от природы активных компонентов р-ции. Подобно карбоксилатным каучукам они вулканизуются окислами 2-валентных металлов, иногда с небольшой добавкой S, моно- и диаминами и гликолями, что указывает на наличие в них карбоксильных групп. Вулканизаты отличаются твердостью и высоким модулем, хорошим старением, пониженным бензольным экстрактом, повышенными гистерезисными потерями. Эти свойства наряду с невысокой стоимостью делают Бизониды интересными в промышленном отношении. Ю. Марголина

70045. От модифицированных каучуков к привитым полимерам. Ле-Бра (Des caoutchoucs modifiés, aux polymères greffés. Le Bras Jean), Rev. gén. caoutchouc, 1957, **34**, № 1, 33—39, 57, 62, 63, 64 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Обзорная статья. Библ. 52 назв. Ю. М.

70046. Промышленность синтетического каучука. Д'Ианни (Look again at the synthetic rubber industry. D'Ianni J. D.), Petrol Refiner, 1956, **35**, № 12, 164—168 (англ.)

Обзор. В. Ш.

70047. Первый британский завод синтетического каучука.— (First British synthetis rubber plant.—), Industr. Chemist, 1957, **33**, № 384, 68—72; Engineer, 1957, **203**, № 5272, 222—223 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 52657.

70048. Влияние конверсии на физические и механические свойства сополимеров бутадиена с акрилонитрилом. Свобода, Бобек (Vliv konverse na fysikální a mechanické vlastnosti kopolymerů butadienu s akrylonitrilem. Svoboda Václav, Bábek Miroslav), Chem. průmysl, 1957, **7**, № 2, 97—102 (чешск.; рез. русск., англ.)

Изучали изменение сопротивления разрыву, относительного удлинения, твердости по Шору, модулей вулканизатов, пластичности и характеристич. вязкости сополимеров в зависимости от величины конверсии. Инициирующая система: пиросульфат K с диэтиламином, модификатор — диизопропилксантогендисульфид (дипроксид). Сопротивление разрыву максимально в случае 70—75% конверсии для сополимеров различного состава, пластичность по Дефо в этом случае — 600—800. Остальные физ.-мех. свойства такие же, как и у полимеров, получаемых в пром-сти. Характеристич. вязкость (измеренная на вискозиметре Убеллоде при 30° в толуольном р-ре) меняется в зависимости от конверсии по кривой с максимумом при 70% для полимера с составом исходной смеси: бутадиен : акрилонитрил = 74 : 26. В молекуле азеотропа число звеньев акрилонитрила, чередуясь с остальными группами, отвечает 93,5%-ному коэфф. полимеризации, число звеньев бутадиена — 40%. В. Кулезнев

70049. Применения инфракрасной спектроскопии. Некоторые применения инфракрасной спектроскопии к структурным проблемам в резиновой промышленности. Дейвисон (Applications of infrared spectroscopy. Some applications of infrared spectroscopy to structural problems in the rubber industry. Davison W. H. T.), Chemistry and Industry, 1957, № 5, 131—135 (англ.)

Обзор работ по структуре мономеров и модельных соединений каучука, структуре и р-циям полидиенов и других эластомеров (хайпалон, полиметилвинилкетон, полиуретановые каучуки), кристалличности и конфигурации эластомеров. Библ. 36 назв. И. Туторский

70050. Применение нефтяных продуктов в качестве мягчителей. Курц (Petroleum products. Kurtz Stewart S., Jr), Rubber Age, 1957, **80**, № 4, 673—674 (англ.)

Мягчители (М) могут содержать (по кол-ву С), ароматики 0—50%, нафтенов 20—45%, парафинов 20—75%. Предложена классификация М по соотношению вязкости (пропорциональна мол. весу) в сантистоксах и вязкостно-весовой постоянной (функция строения) (ВВП). Парафиновые М (ВВП 0,790—0,820) не изменяют цвета резины и придают хорошую морозостойкость, но медленно вводятся в резиновую смесь. Нафтеновые М (ВВП 0,750—0,900) — М общего назначения. М с относительно малым содержанием ароматики (ВВП 0,900—0,950) применимы для получения масляных каучуков. Ароматич. М (ВВП 0,950—1,000) нестойки к окислению и либо слишком летучи, либо слишком вязки при низких т-рах. Рекомендуются для неопрена WHV. В. Шершнев

70051. Применение в качестве мягчителей продуктов переработки древесины. Амберг (Pine products. Amberg L. O.), Rubber Age, 1957, **80**, № 4, 674—675 (англ.)

Сосновая смола, канифоль, терпены дают продукты, которые при гидрогенизации, диспропорционировании или полимеризации могут быть стабилизованы и использованы как антиоксиданты и наполнители

каучука. (Белые боковины покрышек, покрытие полов, пористые резины). Нерастворимые в бензине продукты (винзол) совместимы с нитрильными каучуками, повышают теплостойкость и снижают стоимость изделий, в которых не существенны морозостойкость и стойкость к светостарению. Терпены улучшают распределение ингредиентов и используются при регенерации. В. Шершнев

70052. Применение в качестве мягчителей продуктов переработки каменного угля и полимеризации. Пауэрс (Coal tar and polymerized products. Powers P. O.), Rubber Age, 1957, 80, № 4, 676 (англ.)

Ароматические мягчители из каменноугольного дегтя пригодны для нитрильных каучуков и неопрена. Ароматич. и нафтеновые (политерпеновые) смолы применяют для НК и бутадиенстирольных каучуков. Первые сообщают резинам большее, по сравнению со вторыми, сопротивление разрыву и разрастанию порезов. Политерпены применяют там, где требуется сохранение цвета. Полностью неароматич. смолой является Пикопал. В. Шершнев

70053. Применение в качестве пластификаторов сложных эфиров. Поллак (Ester plasticizers. Pollack Maxwell A.), Rubber Age, 1957, 80, 676—677 (англ.)

Пластификаторы (П) типа сложных эфиров применимы для полярных каучуков, так как благодаря взаимному притяжению полярных групп П и каучука не имеет места выпотевание П. Чтобы П не улетучивались при смешении и эксплуатации резин, мол. вес их должен быть $\leqslant 300$, для теплостойких резин ~ 400, для резин, стойких к р-рителям $\geqslant 2000$. Морозостойкость резин тем лучше, чем меньше вязкость П. При этом, если П совместим с каучуком, его поведение в резине не зависит от т-ры замерзания чистого П. Особенно подходящи для этой цели дибутилсебацинат, диоктиладипат, дибутилфталат, бутилолеат, диизобутиладипат, пластификаторы SC; TP-90-B и Харфлекс-500. В. Шершнев

70054. Медь в технологии резины. Колориметрическое количественное определение. Кирицеску, Чамис, Лэзэреску (Cuprul în tehnologia cauciucului. Consideraţii asupra determinărilor cantitative colorimetrice. Kiriţescu Al., Ceamis M., Lăzărescu I.), Ind. usoara, 1956, 3, № 12, 500—504 (рум.; рез. русск., нем.)

Описано колориметрич. определение малых кол-в Cu в латексе, сыром каучуке, вулканизате и ингредиентах по интенсивности желтой окраски р-ра комплексного соединения диэтилдитиокарбамата Cu. В. Шершнев

70055 П. Способ крепления силиконового каучука, в частности к натуральному или синтетическому каучуку, к металлам, сплавам или пластмассам. Штегеман, Гюнтер (Verfahren zum festen Verbinden von Silikonkautschuk mit festen Körpern, insbesondere mit natürlichem oder künstlichem Kautschuk sowie mit Metallen oder deren Legierungen, wie auch mit Kunststoffen. Stegemann Walter, Günther Gottfried), [Phoenix Gummiwerke A.-G.]. Пат. ФРГ, 952921. 22.11.56

Перед прессованием поверхность силиконового каучука (I) предварительно обрабатывают продуктом р-ции невулканизованного НК или СК с органогалоидо-, алкил- или арилсиланом или их смесью. Продукты превращения получают при т-ре до 350° под давлением в присутствии катализатора — алкил-, ацил- или арилперекиси. После обработки поверхность I подвергают тепловой обработке. В качестве добавочного клеющего средства применяют полиизоцианат. Пример. В автоклав емк. 2 *л* помещают 190 *г* латекса, 162 *г* трихлорсилана (0,5 моля силана на двойную связь) и 600 *г* бзл. Автоклав нагревают 16 час. до 300°, при этом давление достигает 60 *атм*. Продукт р-ции представляет собой бурую маслянистую жидкость с зеленоватой флуоресценцией. Его нагревают в вакууме при 200° для удаления непрореагировавшего трихлорсилана, затем разбавляют бзл. (в отношении 2 : 1). Р-ром покрывают нагретую пластину из I. После сушки (30 мин. при 100°) на нее накладывают слой невулканизованной резиновой смеси, на которую предварительно наносят 20%-ный р-р триизоцианата в метиленхлориде, и спрессовывают оба слоя вместе при 143° в течение 30 мин. М. Лурье

70056 П. Способ изготовления эластомеров на основе органополисилоксанов. Ницше, Вик (Verfahren zur Herstellung von Elastomeren auf Organopolysiloxan-Grundlage. Nitzsche Siegfried, Wick Manfred) [Wacker-Chemie G. m. b. M.]. Пат. ФРГ 954292, 13.12.56

Эластомеры на основе органополисилоксанов получают вулканизацией при нагревании смесей бифункциональных вулканизующихся силоксанов с вулканизующими агентами и наполнителями в присутствии небольших кол-в (0,1—2% от веса силоксанов) оловянных солей органич. к-т или других оловоорганических соединений. Оловянными соединениями пропитывают вводимые в силоксан наполнители. Пример. 100 *г* диметилсилоксана вязкостью ~ 3 млн. *сст*, полученного полимеризацией диметилсиликонового масла (вязкость 100 *сст*) с $PNCl_2$ (соответственно пат. ФРГ 930481, РЖХим, 1956, 76387), смешивают на вальцах с 50 *г* SiO_2 с насыпным весом < 100 *г/л*, 40 *г* TiO_2 и 3 *г* перекиси бензоила. Затем к смеси прибавляют р-р 0,4 *г* полимерного дибутилоксидолова в 3 *мл* метиленхлорида. После тщательного смешения полученную пластич. массу прессуют 10 мин. при 125° под давл. 50 *кГ/см²*; полученный силиконовый каучук имеет относительное удлинение 380%, остаточное удлинение 40%, без соединения Sn соответственно 180% и 65%. М. Лурье

70057 П. Наполнитель для каучука и пластмасс. Швейтцер (Füllmittel für Kautschuk und plastische Massen. Schweitzer Otto) [Deutsche Gold- und Silber- Scheideanstalt vorm. Roessler]. Пат. ФРГ 953010, 22.11.56

В качестве наполнителя для НК, СК, пластмасс или их смесей применяют высокодисперсные окиси металлов или металлоидов, природные или синтетич. силикаты, с размером частиц $< 250 \cdot 10^{-7}$ *см*, предпочтительно $< 150 \cdot 10^{-7}$ *см*, обработанные, по крайней мере, частично органич. соединениями (спиртами, альдегидами, кетенами или алкиленоксидами), способными образовать с гидроксильными группами простые или сложные эфиры или ацетали. Исходные материалы для наполнителей получают: 1) пирогенетически из соединений, предпочтительно галоидных, частично гидролизованных окислов металлов или металлоидов, напр. SiO_2, TiO_2, Al_2O_3; 2) окиси могут быть получены из растворенных или взвешенных соединений осаждением металлом I—IV группы периодической системы; 3) в качестве исходных материалов можно применять природные силикаты; особенно галоизит, каолин, монтмориллонит или волластонит, обработанные вначале хлорирующими средствами. М. Лурье

70058 П. Способ наполнения каучука глиноземом. Франц (Verfahren zum Füllen von Kautschuk mit Tonerdegel. Franz Werner) [Süd-Chemit A.-G.]. Пат. ФРГ 953011, 22.11.56

В качестве активного наполнителя для каучука применяют глиноземный гель, получаемый при переработке сырой глины в отбеливающую землю. Гель осаждают из отходящих вод HCl или HCl с H_2SO_4. В отсут-

ствие H_2SO_4 используют растворимый сульфат с р-ром карбоната щелочи при pH 5,8. Пример. В 9 $м^3$ конц. р-ра соды (17° Bé) насосом подают в течение 1 часа 20 $м^3$ отходящих вод, получаемых при переработке глины в отбеливающую землю и содержащих в 1 *л* 17,62 *г* Al_2O_3, 4,26 *г* Fe_2O_3 и 20,53 *г* SO''_4. Содержание SO''_4 регулируют прибавлением технич. сульфата Na. При сильном перемешивании сильное выделение CO_2, доводит pH до 7. Конечную величину pH по прибавлении 20 $м^3$ отходящих вод доводят до 5,3. После фильтрования, промывки, сушки при т-ре $\leqslant$ 110° и измельчения осадка в тонкий порошок получают 420 *кг* бурого глиноземного геля следующего состава (в %): Al_2O_3 51,43; Fe_2O_3 6,96; SiO_2 1,83; SO''_4 12,60, потери при прокаливании 36,18. Насыпной вес 100 *г/л*. М. Лурье

См. также: Латекс, изготовление подошв 70159. Обработка волокнистых материалов 70182. Неопрен, кристаллизация 69046. Силиконовый каучук 70101. Полиизобутилен 69033, 69039, 69055, 69070, 70075. Сополимер хлорбутадиена с акрилнитрилом 69066. Электрич. свойства каучуков 69054. НК, набухание в этилацетате 69035. Клеи 70129. Тиурам, получение 69827. Определение Pb в резинах и наполнителях 69143. Применение изотопов 69253. Наполнители для эластомеров 69293. Влияние состава целлюлозы на св-ва шинного корда 70230. Гигиена труда в резиновой пром-сти 70740.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

70059. Пластмассы в 1956 г.— (Plastics in '56: 4 billion.—), Chem. Engng, 1956, **63**, № 5, 262, 264 (англ.)

Данные о выпуске основных типов пластмасс в США за 1954 и 1955 гг. Прогноз дальнейшего развития произ-ва (ожидается, что в 1956 г. общий выпуск превысит 1 800 000 *т*). Произ-во пенопластов будет в 2—3 раза больше, слоистых пластиков на 50% больше, полиэтилена на $\sim$ 50% больше, чем в 1955 г.). Л. Песин

70060. Пластмассы в Испании. Инфьеста (Les plastiques en Espagne. Ynfiesta J.), Ind. plast. mod., 1956, **8**, № 6, 14—15 (франц.)

Краткий очерк. Приведены сведения о числе предприятий, изготавливающих различные виды пластиков, и предприятий, перерабатывающих пластики. Л. Песин

70061. Промышленность пластических масс в Швейцарии. Мейнер (L'industrie suisse des matières plastiques. Meiner H. H.), J. ind., 1956, **7**, № 123, 19, 21 (франц.)

Краткий очерк. Приведены сведения о выпускаемых видах пластмасс, о развитии произ-ва экспорта и импорта. Л. Песин

70062. Промышленность пластмасс в Аргентине. Масхуан (Argentina: restrictions lifted. Masjuan Francisco), Mod. Plastics, 1956, **33**, № 10, 192—194 (англ.)

В Аргентине пром-сть пластмасс выпускает почти исключительно термореактивные пластики (фенольные, мочевинные и меламиновые). Термопласты до сих пор импортировались. В 1956—1957 гг. проектируется организация произ-ва полистирола, полиэтилена и др. Переработка пластмасс в изделия осуществлялась в Аргентине в 1955 г. на $\sim$2459 прессах, 615 литьевых машинах и 147 червячных прессах и 5 каландрах. Л. Песин

70063. Сырье в промышленности пластмасс в период 1945—1965 гг. Корбетт (Raw materials in the plastics industry 1945—1965. Corbett T. C.), Trans. and J. Plast. Inst., 1956, **24**, № 56, 113—123, Discuss. 123—124 (англ.)

Дан обзор состояния сырьевой базы пром-сти пластмасс в Англии и развития выпуска термореактивных пластмасс и термопластов с 1945 до 1955 гг. Приведены соображения о перспективах увеличения выпуска пластмасс в период с 1955 до 1965 гг., согласно которым выпуск термореактивных пластиков в Англии дойдет до 100 000 *т* (прирост $\sim$20% против 1954—1955 гг.), а термопластов до 600 000 *т* (увеличение в 5 раз против 1954—1955 гг.). Приведена дискуссия. Л. Песин

70064. Пластмассы. Хехтлен (Kunststoff-Rohstoffe. Höchtlen A.), VDI-Zeitschrift, 1956, 98, № 10, 439—442 (нем.)

Обзор. Описаны методы получения и свойства полиэтилена (полученного под высоким давлением и под низким давлением, подвергнутого радиоактивному облучению и хлорсульфированию), полистирола, поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, фторсодержащих пластмасс, полиметакрилатов, полиэфиров терефталевой к-ты, ненасыщ. полиэфиров, фенопластов, эпоксидных смол, силиконов, полиуретанов. Библ. 42 назв. Л. Песин

70065. Применение излучений в промышленности пластмасс. Дуглас (L'utilisation des radiations dans l'industrie plastique. Duglas R.), Plast. inform., 1956, **7**, № 129, 1—3, 8 (франц.)

Виды радиоактивных излучений; действие α-, β-частиц и γ-лучей на мономеры и полимеры; применение радиоактивных изотопов. Л. Песин

70066. Трубы из пластмасс в химической и пищевой промышленности. Тенмлер, Лучай (Rury z tworzyw sztucznych w chemicznym i spożywczym przemyśle przetwórczym. Tenmler E., Łuczaj J.), Techn. przem. spożywcz., 1956, **5**, № 8, 292—294 (польск.)

Обзор свойств и применения в хим. и пищевой пром-сти труб из пластмасс, изготовленных из полиэтилена, ацетобутирата целлюлозы, поливинилиденхлорида, поливинилхлорида, сополимера стирола с акрилонитрилом и стеклотекстолита на основе полиэфирных смол. Л. Песин

70067. Применение пластмасс для гидроизоляции. Бов (Les plastiques dans l'étanchéité. Bove Pierre), Mines, 1956, **11**, № 2, 143—147 (франц.)

Описаны гидроизоляционные и кровельные материалы, применяемые для покрытия плоских крыш. Отмечено, что одним из наиболее эффективных является многослойный материал, из пленки высокополимера и битума. Л. Песин

70068. Применение пластмасс в архитектуре. Паркер (Plastics in architecture. Parker E. C.), Pract. Plastics, 1956, **7**, № 5, 7—9, 27 (англ.)

Общее рассмотрение вопроса. Л. Песин

70069. Необходимость стандартизации и классификации пластмасс. Рыбак (The need for plastic material standardization and classification. Rybak Richard A.), Plastics Technol., 1956, **2**, № 3, 166—167 (англ.)

Обосновывается необходимость унификации методов испытания и введения единой системы в обозначения и маркировку пластмасс. Л. Песин

70070. О вязко-эластической модели для анализа напряжений в пластмассах. Бланд, Ли (On the determination of a viscoelastic model for stress analysis of plastics. Bland D. R., Lee E. H.), Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, №-APM-26, 5 pp., ill.) (англ.)

Описан метод изучения поведения напряженных пластмасс при помощи 4-элементной модели. Л. Песин

70071. Влияние атмосферных условий на пластические массы. Гуза, Барто (Weathering of plastics. Gouza J. J., Bartoe W. F.), Mod. Plastics, 1956, **33**, № 9, 157—158, 160, 162, 244—245 (англ.)

Исследованы жесткие, прозрачные пластич. массы (в основном полиметакрилат), находящиеся под постоянной нагрузкой и под влиянием атмосферных условий (состояние поверхности, пластич. деформации образцов и длительность нахождения под нагрузкой до разрушения). Приведены подробная методика и результаты испытаний, проводившихся в шт. Пенсильвания (США). Е. Хургин

70072. Рефрактометрический метод определения концентрации мочевинных смол. Забродкин А. Г., Деревообрабат. пром-сть, 1956, № 3, 8—10

Разработан и описан способ определения конц-ии мочевинных и фенольных смол, формалина, спирта, едкого натра. Приведены таблицы зависимости коэф. рефракции смол марок: М-4 (конц-ии от 42,5 до 59,9%), МС (конц-ии 47,5—66,45%) и МФ-17 (конц-ии от 48,9 до 66,5%) от их конц-ии, а также для формалина 33—40%-ной конц-ии. Л. Песин

70073. Испытания на эрозию пластмасс, применяемых в скоростной авиации.— (Erosion tests on plastics for high-speed aircraft.—), Plastics Technol., 1956, 2, № 4, 256 (англ.)

Кратко описан прибор для испытания пластмасс на эрозию в условиях, имитирующих натуральные (скорость 800 *км/час*, дождевание каплями диам. 1,9 *мм*), и приведены результаты испытания. Л. Песин

70074. Прибор для измерения ползучести пластических материалов. Персо (Machine de fluage des plastiques. Persoz B.), Rech. aéronaut., 1956, № 49, 57—59 (франц.)

Описан прибор для измерения ползучести пластич. материалов, применяемых в авиационной пром-сти в условиях постоянной т-ры и влажности. На приборе автоматически получается кривая деформация как функции времени. Е. Хургин

70075. Пластмассы для облагораживания упаковочной бумаги и картона. Оль (Kunststoffe zur Veredelung von Papier und Pappe für Verpackungszwecke. Ohl Fritz), Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 5, 157—160 (нем.)

Обзор. Описаны методы нанесения термопластов, преимущественно полиэтилена и полиизобутилена, а также поливинилхлорида и сарана на бумагу и картон с целью улучшения ее упаковочных свойств (уменьшения проницаемости, намокаемости, увеличения прочности и др.). Л. Песин

70076. Трубы из пластмасс для водопровода питьевой воды. Тидеман (Plastic pipe found suitable for potable water supply. Tiedeman Walter D.), Municip. Utilities Mag., 1956, 94, № 4, 36, 38—43 (англ.)

Приведены результаты исследования пригодности труб из пластмасс (полиэтилена, полистирола, модифицированного кучуком, поливинилхлорида и сополимера винилхлорида и винилиденхлорида, ацетобутирата целлюлозы). Л. Песин

70077. К организации производства политена в Австралии. Гудинг (I. C. I. A. N. Z. Ltd. to manufacture polythene in Australia. Gooding R. T.), Chem. Ind. and Engng., 1956, 6, № 6, 35—38 (англ.)

Обзор применения полиэтилена в кабельной пром-сти, телевидении, упаковочном деле, для изготовления труб, в строительстве, быту и с.-х. Л. Песин

70078. Полиэтиленовые смолы. Проблема номенклатуры. Робертсон (The polyethylene resins. A nomenclature problem. Robertson H. F.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, A51—A54 (англ.)

Получение новых типов полиэтилена привело к появлению ряда новых терминов, которые создают путаницу. Одним из возможных решений проблемы является разделение всего класса полиэтиленовых смол на группы по некоторому легко определяемому показателю, напр. плотности, содержанию CH_3-групп или др. Рассмотрены перспективы применения полиэтилена разных типов. В. Пахомов

70079. Полиэтилен. Трандафиреску, Георгиу (Polietilena. Trandafirescu Gh., Gheorghiu C.), Rev. chim., 1956, 7, № 5, 268—274 (рум.; рез. русск.)

Рассмотрены методы полимеризации этилена под высоким и низким давлением. Приведено сравнение физ.-мех., термич. и диэлектрич. свойств полиэтилена низкого и высокого давления, а также области их применения. Л. Песин

70080. Механизм реакции полимеризации этилена. Кирмайер (Mecanismul reacţiei de polimerizare a etilenei. Kirmaier S.), Ind. usoara, 1956, 3, № 8, 319—320 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены возможные механизмы и условия протекания р-ции полимеризации этилена при атмосферном давлении на Al-катализаторах, а также хим. характеристики органич. соединений алюминия. К. Зарембо

70081. Характеристика и применение полиэтилена низкого давления. Берти, Буа (Caratteristiche e applicazioni di polietileni ottenuti a bassa pressione. Berti Lamberto, Bua Ettore), Chimica e industria, 1956, 38, № 6, 466—473 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Подробно описаны физ.-хим., механич. и электрич. свойства полиэтилена низкого давления, выпускаемого в Италии по видоизмененному методу Циглера под маркой Rotene (I). Отмечено, что у I (мол. в. 100 000 и 200 000) кривая поглощения O_2 по времени в темноте при 100° проходит значительно ниже, чем у полиэтилена высокого давления (мол. в. 30 000). Описаны параметры переработки I в изделия методом литья под давлением и нанесения покрытий из I методом газопламенного напыления. Л. Песин

70082. Модификация пластмасс путем облучения. Леувен (Modificatie van kunststoffen door bestraling. Leeuwen J. van), Plastica, 1956, 9, № 4, 210—213, 186; № 5, 272—274 (голл.; рез. англ., франц., нем.)

1. Рассмотрены хим. р-ции, вызываемые радиоактивным облучением высокополимеров, и происходящие при этом изменения их свойств. 2. Приведены практически используемые источники радиоактивного облучения (атомн. реакторы, рентгеновские трубки, ускорители электронов). Обсуждена экономич. целесообразность использования атомной энергии для облучения пластмасс. Л. Песин

70083. Бутылки тубного типа из пластмасс. Хантер («Squeeze-bottle» plastic. Hunter Daniel R.), Cornell Engr, 1956, 21, № 5, 18—21 (англ.)

Описаны свойства и применение полиэтилена (высокого и низкого давления) для изготовления бутылок и других видов тары тубного типа. Л. Песин

70084. Общие свойства пластмасс. Либьон (Les propriétés générales des matières plastiques. Libion R.), Bull. hortic., 1956, 11, № 2, 37—40 (франц.)

Описаны свойства полиэтиленовой пленки и пленки из пластифицированного поливинилхлорида толщиной 0,04—0,5 *мм*, применяемых в садоводстве. Л. Песин

70085. Синтетические смолы в упаковочной технике. Балестриери (Synthetische Harze in der Verpackungsindustrie. Balestrieri Gerardo), Verpackungs-Wirtsch.. 1957, 5, № 1, 6—9 (нем.)

Обзор свойств и применения в произ-ве упаковочных материалов поливинилацетата, сополимеров винилацетата с другими мономерами и поливинилового спирта. Л. Песин

70086. Виниловые пластмассы. Ноулс (Versatile vinyl plastics. Knowles James B.), Yale Scient. Mag., 1956, 30, № 8, 8—10, 13—14 (англ.)

Описана технология вальцевания и каландрирования жесткого поливинилхлоридного пластика, а также отливки пленочного и листового поливинилхлоридного пластиката. Приведена технология набивки и вакуумформования поливинилхлоридных пластмасс.
Л. Песин

70087. **Композиции на основе поливинилхлорида для шприцевания. Бретт** (P. V. C. extrusion compounds. Brett H. D.), Plastics, 1956, **21**, № 222, 15—17 (англ.)

В состав композиций для шприцевания входят: поливинилхлорид, пластификаторы, стабилизаторы, смазка, наполнители, пигменты. Выбор рода компонентов и их кол-ва определяется условиями службы готового шприцованного изделия, техникой произ-ва и экономич. соображениями. Приведены составы композиций (общего назначения, для изоляции кабелей, морозостойкой, теплостойкой, жаростойкой, прозрачной) и даны технологич. указания по составлению композиций (дозировка полимера и пластификатора, смешивание, корректировка цвета и др.).
Е. Хургин

70088. **Применение пластмасс в быту. Ле-Риш** (A women looks at plastics. Le Riche Kathleen), Rubber and Plast. Age, 1956, **37**, № 6, 424 (англ.)

Описано применение термопластов (в частности виниловых пластиков) в качестве плиточного настила пола, для изготовления полировочных мастик; поливинилхлоридного пластика для изготовления рулонного настила пола путем покрытия джута; ковровых материалов, негорючих и стойких против моли и др.
Л. Песин

70089. **Камеры для мячей из пластмасс.**— (Ballons en matière plastique.—), Plast. inform., 1956, **7**, № 137, Suppl., 11, 14 (франц.)

Описаны методы получения камер для спортивных мячей (футбольных, ватер-поло, баскетбольных и др.) из виниловых пастообразных композиций «экавинил».
Л. Песин

70090. **Роль правильного процесса переработки пластмасс. Пейерлс** (The fabricator's role. Peierls Edgar S.), Yale Scient. Mag., 1956, **30**, № 8, 21—22, 24, 27—28 (англ.)

На примере переработки политетрафторэтилена и политрифторхлорэтилена показано значение правильного ведения процесса переработки для качества изделий.
Л. Песин

70091. **Температурная зависимость фотоэластичных констант пластиков. Бхагавантам, Мурти** (Temperature dependence of photo-elastic constants in plastics. Bhagavantam S., Murty Y. Krishna), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A43**, № 4, 203—209 (англ.)

У образцов, вырезанных из листов полиметилметакрилата (I) и полистирола (II), подвергнутых закалке при т-ре 90° ~ 40 час., измерялось компенсатором Бабине при различных т-рах двойное лучепреломление (ДЛ), возникающее в образцах под действием механич. напряжений. Приведены графики ДЛ в зависимости от т-ры в пределах от 30 до 90° для I при усилии 100 *кг/см²* и для II — при 60 *кг/см²*. У напряженного I ДЛ положительное, у II — отрицательное. С повышением т-ры ДЛ у I увеличивается, а у II уменьшается. У I имеется точка перехода при 62° и у II — при 70°. При каждой т-ре оценивались относительные константы усилие — оптическое напряжение с учетом изменений коэф. преломления I и II в зависимости от т-ры.
С. Шишкин

70092. **Применение пластмасс для изготовления искусственных костей. Кодама, Насу** (義骨への應用○兒玉俊夫，那須亨二)，プラスチツグス，Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 11, 1—7 (японск.)

Обзор работ по применению полиметилметакрилата. Библ. 29 назв.
В. Иоффе

70093. **Применение полиакрилатов для уличного освещения. Коллинс** (Acrylics for street lighting. Collins P. H.), Plastics, 1956, **21**, № 226, 149—152 (англ.)

Показана целесообразность применения полиакрилатов в качестве рефлекторов (отражателей) для ламп дневного света. Приведены примеры конструкций отражателей.
Л. Песин

70094. **Сведения об эпоксидных смолах для машиностроителей и электротехников. Киёно** (機械,電氣技術者のためのエポキシ樹脂○清野繁夫)，プラスチツクス，Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 8, 46—52 (японск.)

Дана общая характеристика применяемых в настоящее время эпоксидных смол и реагентов для их отверждения. Указаны области и условия применения эпоксидных смол.
В. Иоффе

70095. **Применение ненасыщенных полиэфирных смол в технике. Клема** (Die Verwendung ungesättigter Polyesterharze in der Technik. Klema Friedrich), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 13, 367—369 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор физ.-мех. свойств полиэфирных смол и стеклопластиков на их основе. Описано применение их в автомобилестроении, мелком судостроении, машиностроении, произ-ве труб, спортивных изделий, в строительстве, электротехнике, самолетостроении, лаковой пром-сти, в качестве заливочного материала.
Л. Песин

70096. **Полиамидноэпоксидные смолы. Флойд, Уорд, Минарик** (Polyamide-epoxy resins. Floyd Don E., Ward William J., Minarik W. L.), Mod. Plastics, 1956, **33**, № 10, 238, 240, 242, 247—248, 250 (англ.)

Приведены характеристики покрытий, клеев, слоистых пластиков, заливок и штампов из эпоксидных смол, отвержденных полиамидами, синтезированными из к-т растительных масел и полиаминов.
Л. Песин

70097. **Изготовление инструмента из литых пластиков для обработки металлов.**— (Making cast plastics tools for metal working.—), Machinery (Engl.), 1956, **89**, № 2284, 446—457 (англ.)

Описаны методы изготовления инструмента (штампов и др.) из эпоксидных смол с наполнителем (сланцевая мука, асбестовое волокно, стекловолокно, кварцевый песок, тальк, каолин) и различными отвердителями для обработки металлов.
Е. Хургин

70098. **Инструмент из пластмасс в США. Диккинсон** (Plastics tooling in America. Dickinson T. A.), Plastics, 1956, **21**, № 225, 126—128 (англ.)

Для изготовления инструмента — штампов для холодной вытяжки металла в автомобилестроении, приспособлений для вакуумного формования стеклотекстолита и др. в последнее время широко применяют эпоксидные смолы (потребление в США в 1956 г. 4000 *т*) и в меньших размерах этилцеллюлозные композиции («этоцелл»), литьевые фенольные смолы и полиэфиры.
Л. Песин

70099. **Полимеры на основе изоцианатов. Мерриман** (Isocyanate-base polymers. Merriman P.), Research. 1956, **9**, № 7, 254—259 (англ.)

Описаны методы получения, свойства и применение полимеров на основе изоцианатов, в частности эластомерных пенопластов.
Л. Песин

70100. **Связующее для литейных стержней. Хрощ** (Kunstharz-Kernbinder. Chroszcz L.), Gießereitechnik, 1956, **2**, № 4, 90—92 (нем.)

Описаны резольные фенолформальдегидные смолы и их применение (расход смол 2—2,5%, т-ра в печи для стержней 180—300°; длительность выдержки в печи меньше, чем при работе с другими связующими).
Е. Хургин

70101. Сведения для работников машиностроительной и электротехнической промышленности о кремнийорганических соединениях. И н а б а (機械および電氣技術者のためのシリコーン。稲葉榮也). プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 5, 46—56 (японск.)

Описаны хим., физ. и мех. свойства и области применения силиконовых лаков и эмалей, силиконового каучука и силиконовых смазок. В. Иоффе

70102. Изучение реакций конденсации 4,4'-диоксидифенилсульфона с формальдегидом и сульфитом натрия. Б е р к м а н Я. П., Ш у т е р Л. М., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, вып. 22, 113—119

Изучены 2 стадии процесса получения водорастворимых продуктов конденсации 4,4'-диоксидифенилсульфона (I) с CH_2O (II) и Na_2SO_3 (III): 1) получение сульфоноальдегидной смолы (IV); 2) введение метиленсульфокислых групп конденсацией **IV** с **II** и **III**. Попытки осуществить синтез **IV** без применения давления оказались безуспешными. Применение в качестве катализаторов 1 стадии р-ции HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, $(COOH)_2$, NaOH, NH_4OH и III показало, что выбор катализатора не имеет существенного значения для 2 стадии. Наиболее удобным катализатором является **III**, поскольку он применяется в качестве реагента во 2 стадии. Катализ в присутствии III осуществляется не только за счет действия самого **III**, но и благодаря образующейся щелочи: $HOC_6H_4SO_2C_6H_4OH + CH_2O + Na_2SO_3 \rightarrow HOC_6H_4SO_2C_6H_4(OH)(CH_2SO_3Na) + NaOH$. Исследование влияния на р-цию соотношения **II : I** (120°, 4 часа, 0,12 моля катализатора) показало, что для получения хорошо растворимых конечных продуктов первичная конденсация не должна быть глубокой. Продукты с устойчивой растворимостью получают, когда первую стадию проводят при соотношении **II : I** = 0,5 : 1. Если в 1 стадии наряду с увеличением кол-ва II возрастает и кол-во **III**, то полученные смолы сохраняют способность растворяться в щелочах и давать при вторичной конденсации водорастворимые, хотя и несколько менее устойчивые продукты. Определение кол-ва **III**, необходимого для успешного течения 2 стадии, показало, что для получения продуктов с устойчивой растворимостью необходимо, чтобы одна сульфогруппа приходилась на 3 ароматич. ядра. При мол. соотношении **III : I**, равном 1 : 1, кол-во несвязанного в р-ции III остается почти постоянным (~ 0,1 моля); при увеличении этого соотношения кол-во несвязанного III быстро возрастает. Авторы предполагают, что во 2 стадии, в случае присутствия значительных кол-в **III**, остающийся избыточный II не образует междуядерных мостиков, а связывается с **I** в виде оксиметиленовых групп, повышающих устойчивость р-ров дубителя. При двухступенчатой конденсации **I** с **II** и **III** можно получать устойчиво растворимые в воде продукты при различных соотношениях **I, II** и **III**, тем самым изменяя в широком диапазоне свойства получаемых продуктов. С. Виноградова

70103. Испытания труб из пластических масс при низких температурах. М и н т о н (Tests predict performance of plastic pipe at low temperatures. M i n t o n J. W.), Gas. (USA), 1956, **32**, № 3, 60—62 (англ.)

Описаны испытания, проведенные с целью установления физ. свойств труб из ацетобутирата целлюлозы в области т-р от 24° до —40°: на удар (свободно падающим грузом), на разрыв от внутреннего давления (средняя величина для 2-дюймовых труб 45,5 *кг/см²*). Результаты испытаний показали, что различные условия произ-ва при одном и том же материале приводят к различным значениям прочности. Е. Хургин

70104. Пластификаторы. И с и и (最近の可塑劑。石井義郎), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, 8, № 11, 454—459 (японск.)

Обзор по произ-ву пластификаторов в Японии и США за 1951—1954 гг. и характеристика пластификаторов, выпускаемых в настоящее время. Библ. 56 назв. В. Иоффе

70105. Наполнители и армирующие материалы для пластмасс. Л ь ю б и н (Fillers and reinforcements. L u b i n G e o r g e), Prod. Engng, 1955, **26**, № 13, 178—182 (англ.)

Для повышения механич. прочности применяются стекловолокнистые материалы в виде тканей различного переплетения и матов. Приведены данные о зависимости прочности стеклопластиков от длины волокна и вида переплетения; для армирования применяются стекломаты весом 0,225—1,80 *кг/м²*. Асбестовые волокна дают жесткие пластики, обладающие такой же прочностью и плотностью, как и стеклопластики, но имеющие модуль упругости на 50% выше; максимумы прочности и модули упругости асбопластиков наблюдаются при содержании асбеста ~ 60%. В целях улучшения качества поверхности слоистых пластиков применяются порошковые наполнители (Н) или покровные листы в виде тонких матов, которые могут окрашиваться в различные цвета. Усадка пластиков определяется кол-вом тепла, выделяемым при полимеризации в процессе прессования (чем выше т-ра полимеризации, тем больше усадка). Тиксотропия композиции с полиэфирными смолами определяется в основном типом и кол-вом порошкового Н. Приведены кривые, показывающие изменение вязкости и скорости сдвига при изменении конц-ии различных Н в полиэфирной смоле. Описаны условия отверждения и свойства пластиков в зависимости от типа и кол-ва Н. Дана краткая характеристика показателей технологич. параметров армированных стеклопластиков: декоративного, высокопрочного, водостойкого, погодоустойчивого с высококачественной отделкой и погодоустойчивого окрашенного. Наиболее дешевые пластики получаются на основе сизаля. Описаны условия формования и отверждения отдельных видов слоистых пластиков. С. Иофе

70106. Новый высококачественный пресспорошок «Акмелит 100».— (アクメライト-100. 新らしい高性能合成樹脂成型粉), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 8, 44 (японск.)

Пресспорошок «Акмелит 100» обладает высокими физ.-мех. (уд. в. 1,7; сопротивление на изгиб 8,5 *кГ/мм²*, твердость по Бринеллю 35, уд. ударная вязкость 4,0 *кг/см/см²*, водопоглощение 10 *мг*/100 *см²*; усадка 0,005) и электрич. свойствами, а также повышенной химстойкостью к действию щелочей, масел и р-рителей. Прессование ведут при давл. 150—200 *кГ/см²* в течение 2—5 мин. при 160—170° (мелкие изделия) и 7—10 мин. при 140—150° (крупные изделия). В. Иоффе

70107. Зависимость механических показателей образцов прессматериалов от формы таблеток. П и к И. Ш., Е р м а к о в а А. И., Хим. пром-сть, 1955, № 8, 484—485

В результате исследования механич. прочности образцов из волокнита (I) и пресспорошка марки К-18-2 (II) в зависимости от формы таблеток найдено, что наиболее высокие величины показателей для брусков, отпрессованных из **I**, получены при предварительном таблетировании **I** в прессформе для бруска, т. е. не имеющих никаких стыков. Несколько худшие показатели имели бруски, отпрессованные из нетаблетированного **I**. Наиболее низкую механич. прочность имели бруски, отпрессованные из волокнита с нарушенной длиной волокна, т. е. из таблеток-брусков, разрезанных на 2, 3 и 6 примерно равных частей. Для II наиболее низкую механич. прочность имеют бруски, отпрессованные из таблеток-брусков, разрезанных на 2 части. Остальные бруски из **II** независимо от формы таблеток имеют примерно одинаковые механич. пока-

затели. Предварительный ВЧ-подогрев таблеток несколько увеличивает механич. прочность брусков, в меньшей степени для целых и в большей степени для разрезанных на 2 части. Л. Песин

70108. Шприцевание листового материала для формования под вакуумом.— (Extruded sheet for vacuum forming.—), Plastics, 1956, **21**, № 224, 74—75 (англ.)

Описан агрегат для произ-ва листового материала из полистирола, предназначенного для формования изделий под вакуумом. Агрегат состоит из червячного пресса (диаметр червяка 114 *мм*, длина цилиндра равна 20-кратному диаметру червяка, 5 зон нагрева), полировальных и ламинирующих вальцов, гильотинных ножниц и автоматич. укладчика. Для питания машины на полу установлены два бункера: один для свежего полистирола, другой для отходов. Подается материал пневматически. Имеются два приспособления (на каждой трубе из бункеров) для обеспечения определенного соотношения между свежим и вторично перерабатываемым полистиролом. В бункере червячного пресса материал подсушивается и подогревается струей теплого воздуха. Миним. и максим. толщина листового материала — 0,51 и 3,56 *мм*. Е. Хургин

70109. Литье под давлением изделий из ацетилцеллюлозы, обеспечивающей стабильность размеров. Лемари (Injection d'une poudre d'acétate de cellulose de bonne stabilité dimensionnelle. Leymarie M.), Ind. plast. mod., 1956, **8**, № 7, 8, 11—12 (франц.)

При литье под давлением ацетилцеллюлозы марки Rhodialite S, отличающейся недеформируемостью отлитых из нее изделий в условиях жаркого и влажного климата, особое внимание следует уделить т-ре материала при заливке, которая должна быть выше т-ры, при которой изделие начинает становиться гладким и блестящим. Каналы литниковой системы должны быть по возможности короткими и с большим сечением: миниатюрные впуски недопустимы. Т-ра прессформы при изделиях с тонкими и большими поверхностями должна быть порядка 45°. Приведены указания о месте расположения впуска, давления литья, скорости заполнения прессформы, длительности допрессовки, изложены общие принципы литья под давлением (расплавление пластич. массы, т-ра и давление) и даны кривые изменения различных свойств в зависимости от т-ры материала при заливке. Е. Хургин

70110. Производство статуэток из ацетилцеллюлозы.— (La fabrication des figurines en acétate.—), Plast. inform., 1956, **7**, № 137, Suppl., 9, 13 (франц.)

Приведены примеры (изготовление — литьем под давлением). Л. Песин

70111. Формование под вакуумом в негативных и позитивных формах. Саутер (Vacuum forming and drape moulding. Sauter P. A.), Industr. Progr. and Develop., 1955, **16**, № 6, 880—881 (англ.)

Описаны преимущества формования под вакуумом с применением позитивных форм в сравнении с работой негативных форм: размер листа, из которого формуется изделие, может быть значительно больше; толщина стенки изделия получается больше, ввиду меньшей вытяжки; углы и ребра получаются наиболее прочными частями изделия, а не наименее прочными; благодаря меньшей вытяжке получаются меньшие искажения при формовании из листового материала, отпечатанного предварительно в красках. Для успешного формования на позитивных формах необходимо, чтобы съем изделия с формы происходил легко и притом без искажения (после того как изделие станет достаточно твердым). Для этого съем должен быть автоматизирован с применением реле. Е. Хургин

70112. Формование под вакуумом изделий из пленок пластических материалов. Браун (Vakuum-Verformung von Kunststoff-Folien. Braun Hans-Joachim), Verpackungsrundschau, 1956, **7**, № 5, 271—272 (нем.)

Приведены практич. советы (подбор форм изделия для данного метода произ-ва; выбор машины для произ-ва; вырубка изделий из пленки; выбор материала для изделий и др.). Е. Хургин

70113. Завод слоистых пластиков в Дордоне. Фонтене (L'usine de panneaux stratifiés inaugurée par M. Lacoste, en Dordogne, est un bel exemple de conversion industrielle. Fontenay Jacques), Algérie industr. et commerc., 1956, **3**, № 29, 11, 13 (франц.)

Описан современный з-д облицовочных слоистых пластиков (сердцевина — крафт-целлюлоза, пропитанная фенольной смолой, покровные листы из декоративной бумаги, пропитанной меламино-формальдегидной смолой) производительностью 1 000 000 $м^2$ в год листов размерами $3 \times 1{,}22$ *м*. Л. Песин

70114. Применение пластиков для отделки поверхности. Расман (Plastics surfacing heralds an era. Rassman George C.), Gen. Electr. Rev., 1956, **59**, № 2, 32—33, 36, 37 (англ.)

Описано применение слоистых декоративных пластиков и их ассортимент по цветам. Л. Песин

70115. Армированные стеклопластики. Асплунд (Lasikuituvahvisteiset muovit. Asplund Alfons), Tekn. kemian aikakauslehti, 1956, **13**, № 4, 107—110 (фин.; рез. англ.)

Дан краткий обзор по стеклопластикам, изготовляемым в Финляндии. В качестве связующих применяются полиэфирные, фенольные, эпоксидные и винильные смолы. Стекловолокно (из кальциево-алюмо-боросиликатного стекла) импортируется в Финляндию из заграницы. Формование производится в прессформах или в резиновых мешках, в зависимости от размера изделий и от объема произ-ва. Описаны свойства стеклопластиков и приведены примеры их применения. С. Иофе

70116. Механическая прочность и химическая стойкость стеклопластиков. Ярай (The mechanical and chemical strength of glass fibre reinforced plastics. Jaray F. F.), Corros. Prevent. and Control, 1956, **3**, № 2, 29—35 (англ.)

Описаны свойства, предъявляемые к армированным материалам (напр., к железобетону) и стеклопластикам (СП), которые рассматриваются так же, как армированные материалы. Приведены свойства стеклянного волокна, действующего в СП как арматура. Указано на чрезвычайно большое значение связующих для максим. использования особенностей стекловолокна в СП. Хим. стойкость полиэфирной и эпоксидной смолы резко снижается при повышенных т-рах, а свойства СП на основе этих смол сильно ухудшаются при длительной эксплуатации. Фурановые смолы обладают высокой хим. стойкостью при т-рах до 150—158°, но они сравнительно дороги, а механич. прочность слоистых пластиков на основе их в 2—3 раза ниже, чем на основе полиэфирных смол. Описан метод получения высокопрочных, химически стойких СП, состоящий в сочетании СП на основе фурановых смол с полиэфирными и эпоксидными. С. Иофе

70117. Влияние воды на прочность конструкционных пластиков. Шарп, Уибер (Effect of water on strength of structural plastics. Sharp W. H., Weber M. K.), Corrosion, 1956, **12**, № 2, 27—34 (англ.)

Изучено влияние воды на механич. свойства стеклопластиков. При кратковременном погружении образцов в воду с последующим измерением прочности в воздухе изменений не наблюдалось. При измерении же механич. прочности в воде при повышенной т-ре и под нагрузкой в условиях, наиболее приближающихся к производственным, установлено, что происходит уменьшение прочности. Приведены данные о влиянии воды на стеклопластики, изготовленные на основе поли-

эфирных и эпоксидных смол. Указано также, что на прочность пластиков в мокром состоянии влияют: тип смолы, отверждающий агент, и режим отверждения. Уменьшение прочности при воздействии воды испытывают термопласты: непластифицированный поливинилхлорид, сополимер стирола и ацетобутират целлюлозы; они теряют в воде прочность в 1,7—9,6 раза больше, чем в воздухе при тех же условиях. Значительное улучшение прочности в мокром состоянии достигается при дополнительной термич. обработке.

Т. Фабрикант

70118. **Электроизоляционные свойства стеклопластиков, изготовленных на основе полиэфирных смол. Сообщение I. Огата, Фунаяма** (ポリエステル系樹脂積層材の絶緣性○第1報○尾形秀人，船山一郎），鉄道業務研究資料, Тэцудо гёму кэнкю сирё, J. Railway Engng. Res., 1956, **13**, № 6, 1—2, 9—17 (японск.; рез. англ.)

Проведено исследование электроизоляционных свойств и влагопоглощаемости стеклопластиков для установления возможности их применения в качестве конструкционного материала на железных дорогах. Изучена также зависимость электроизоляционных свойств от водопоглощаемости.

В. Иоффе

70119. **Некоторые данные о применении армированных волокном пластиков в самолетостроении. Шликкельман** (Einige Ergebnisse der Anwendung faserverstärkter Kunststoffe im Flugzeugbau. Schlieckelman R. J., Jr), Luftfahrttechnik, 1956, **2**, № 6, 113—119 (нем.)

Описаны результаты исследований, проводившихся с 1950 г. на голландских авиационных з-дах Фоккера, по применению стеклопластиков (СП) и асбопластиков (АП) при постройке самолета Fokker F. 27. Особое внимание уделено исследованию физ.-мех. характеристик СП и АП: прочности на растяжение и изгиб, уд. прочностей и уд. модулей упругости, зависимости величин этих свойств от содержания волокна и смолы в СП и АП, жесткости СП и АП, уд. весов этих материалов по сравнению с дуралюмином. Приведены некоторые данные о способах формования и переработки СП и АП, о креплении деталей из них при помощи заклепок и болтов, а также об экономичности применения этих материалов по сравнению с легкими металлами. Показано, какие детали самолета изготовляются из СП и АП и их расход на одну машину (300—450 *кг*).

С. Иофе

70120. **Применение теплостойких стеклопластиков в самолетостроении. Кол** (Are fibre-glass plastics. The best bet to beat the heat? Cole A. L.), Canad. Aviat., 1956, **29**, № 5, 50—51 (англ.)

В самолетостроении применяют стеклопластики (СП) трех видов: армированные термопластичные смолы, армированные асбестом термореактивные смолы, армированные стекловолокном термореактивные смолы. В целях лучшего использования преимуществ СП при конструировании из них придерживаются следующих основных принципов: изготовление конструкций целиком из СП, расположение материала в соответствии с направлением максим. напряжений, изменение толщины изделия в нужных местах, упрочнение поверхностей с максим. напряжением при помощи выступов, ребер и т. п. При этом следует учесть низкий модуль упругости, небольшую прочность на сжатие по сравнению с прочностью на разрыв, негомогенность структуры, обусловленную технологией формования слоистых СП. Прочность конструкций из СП определяется высокой механич. прочностью элементарного стеклянного волокна и высокой клеящей способностью отвержденной термореактивной смолы. Приведены механич. свойства СП, полученных на основе полиэфирной эпоксидной и кремнийорганич. смол. Указаны условия применения различных видов стекловолокнистых материалов в зависимости от создаваемых конструкций.

С. Иофе

70121. **Симпозиум по применению стеклопластиков в автостроении.** (Symposium-plastics for truck bodies.), SAE Trans., 1955, **63**, 752—776 (англ.)

Симпозиум состоялся 14 января 1955 г. в Детройте (США). Приведены доклады (цифры указывают №№ страниц в оригинале): 1. О применении пластмасс для произ-ва автомобильных кузовов. Мак-Канн (McCann Hiram), 752—754. 2. Применение армированных стеклопластиков для произ-ва цистерн. Браун (Brown David), 754—756. 3. Пластмассы для автоприцепов. Вулц (Wulc Stanley S.), 756—760. 4. Армированные стеклопластики для закрытых кузовов автомашин. Херферт (Herfurth Walter R.), 760—762. 5. Ремонт автомашин. Дженнингс (Jennings Henry), 762—766. Приведены материалы дискуссии: 1. О дальнейшем изучении стеклопластиков. Шульц (Schultz Waldemar), 766—768. 2. Современное развитие стеклопластиков. Картер (Carter A. J.), 768. 3. Описание произ-ва отдельных деталей легковой машины «Corvette». Премо (Premo E.), 768—775. 4. Прочность сборных конструкций из стеклопластиков. Эймс (Ames Robert S.), 775—776. 5. Устная дискуссия. Симкинс (Simkins Murray), 776.

С. Иофе

70122. **Пластические массы в качестве конструкционных материалов. Бьорксген** (Plastics as mechanical-engineering materials. Bjorksten Johan A.), Mech. Engng, 1956, **78**, № 4, 337—340 (англ.)

Описаны свойства и применение (для инструмента, труб, шестерен и т. д.) стеклопластиков на основе феноло-, меламиноформальдегидных, полиэфирных и эпоксидных смол. Приведены свойства синтетич. волокон, применяемых вместо стекловолокна, напр. орлона. Отмечено, что в технике не использовано свойство пластич. масс приобретать (после резкого охлаждения их с т-ры, близкой к точке плавления) свойства легкой формуемости, вытягиваемости, сохраняющиеся в течение нескольких часов, что позволило бы штамповать из них изделия столь же быстро, как из металла.

Е. Хургин

70123. **Бумага с покрытием из пластмасс. Шох** (Kunststoff-beschichtete Papiere. Schoch Walter), Kunststoffe, 1956, **46**, № 6, 238—243 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны методы нанесения пленки термопластов или дисперсии термопластов на бумагу, свойства бумаги с покрытием из пластмасс и ее применение.

Л. Песин

70124. **Пенопласты. Бреннер** (Foam plastics. Brenner Walter), Mater. and Methods, 1956, **43**, № 6, 143—158 (англ.)

Обзор физ. и механич. свойств, методов переработки и промышленного применения пенопластов на основе уретановых, виниловых, полиэтиленовых, полистирольных, силиконовых, мочевинных, эпоксидных, ацетатцеллюлозных и фенольных смол.

С. Каменская

70125. **Полиуретановые пенопласты. Райт, Уоткинс** (Polyurethane foams. Wright J. M., Watkins W. H.), Pract. Plastics, 1956, **7**, № 5, 13—15; 28—29 (англ.)

Описаны произ-во, классификация, структура, свойства и применение полиуретановых пенопластов (жестких и эластичных).

Л. Песин

70126. **Мембраны из поливинилхлоридного поропласта. Кумэ, Ого** (多孔性ポリ塩化ビニール皮膜に關する研究○久米泰三，小郷良明），德島大學工學部研究報告, Токусима дайгаку когакубу кэнкю хококу, Scient. Papers Fac. Engng. Tokushima Univ. 1955, № 6, 34—37 (японск.; рез. англ.)

Изготовлен поропласт из поливинилхлорида со степенью полимеризации 2000 (I), пластифицированного

трикрезилфосфатом (II) в присутствии динитрозопентаметилентетрамина (III) в качестве вспенивающего агента. Для изготовления 16 образцов поропласта для мембран брали 5 *г* I, 2,5—13 *г* II, 0,5—1,5 *г* III, 0,5 *г* термостабилизирующего агента. Поропласт готовили при 160° в течение 10—15 мин. В ряде опытов, помимо II, добавляли 2,5 *г* диоктилфталата. Полученную мембрану толщиной 1 *мм* подвергали испытаниям на электропроводность. Диаметр пор (r) вычисляли по ф-ле $r = \sqrt{8\lambda\eta QR/P}$, где: λ — электропроводность проходящего через мембрану р-ра KCN, η — константа вязкости р-ра (в данном случае вода), Q — кол-во р-ра, прошедшего через мембрану за единицу времени, R — сопротивление р-ра, проходящего через мембрану, P — статич. давление р-ра. Установлено, что размер пор составлял $41—71 \times 10^{-4}$ *см*. В. Иоффе

70127. Ионообменные смолы. О д а (イオン交換樹脂○小田良平), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 1, 12—14 (японск.)

Обзор. Библ. 30 назв. См. РЖХим, 195., 58726.

70128. Применение ионообменных смол. Часть I, II. С и м и д з у (イオン交換樹脂の應用○その1, 2○清水.博), 化學工學. Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 5, 259—263; № 6, 302—308 (японск.)

I. Описано применение ионообменных смол в фармацевтич. пром-сти, для очистки и умягчения воды и др.

II. Рассмотрено применение ионообменных смол в сахарной пром-сти, для очистки к-т (хромовой, фосфорной, соляной и др.), для извлечения урана и очистки воды, применяемой в атомных реакторах, в медицине и других областях. В. Иоффе

70129. Склеивание неметаллических материалов. Часть I. В и с л и ц к и й (Klejenie niemetali. Część I. W i ś l i c k i T a d e u s z), Techn. lotnicza, 1956, **11**, № 2, 51—59 (польск.)

Даны общие сведения о процессах склеивания и приведены физ.-хим. характеристики наиболее употребительных клеев (казеиновых (I), на основе каучука, на основе производных целлюлозы, фенолальдегидных (II), мочевиноформальдегидных (III), фурфурольных (IV), карбинольных и др.), применяемых в авиационной пром-сти. В самолетостроении СССР, США и Германии широкое применение находят I, II, III, IV клеи. С. Яворовская

70130. Поливинилацетатные клеи для склейки древесины. Х е р с т (Polyvinyl acetate woodworking glues. H i r s t K.), Austral. Timber J., 1956, **22**, № 3, 285—286, 289—290 (англ.)

Обзор. Рассмотрены методы синтеза винилацетата, методы полимеризации его, свойства поливинилацетатных клеев (в сравнении с животными и казеиновыми клеями) и их применения для склейки древесины. Л. Песин

70131. Приклейка тканей из сарана. Б е л л и н г е р (Spezialverklebung von Sarangeweben. B e l l i n g e r), Hansa, 1956, **93**, № 9-10, 422 (нем.)

Описан метод приклейки тканей из сарана к жестким пластикам, металлам, текстилю и коже при помощи спец. синтетич. клеев «бостик» и «боскодур». Л. Песин

70132. Получение клеящих фенолформальдегидных смол, практически не содержащих свободного фенола. Т е м к и н а Р. З., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 9, 1442—1444

С целью использования резольных смол в произ-ве пищевой тары разработаны условия получения смол, практически не содержащих свободных фенола (I) и формальдегида (II). Метод получения смолы заключается в том, что на каждый моль I добавляют 2 моля II и р-ции конденсации проводят в три стадии: кристаллич. I растворяют в 40%-ном р-ре NaOH и к феноляту Na добавляют 75% исходного кол-ва II, а оставшуюся часть добавляют после окончания первой стадии нагревания, смесь нагревают 2 часа при 50° с последующим кипячением реакционной смеси в течение 45 мин. и выдержкой 10—60 мин. при 70° до получения смолы, необходимой вязкости. К продукту р-ции, полученному после окончания третьей стадии конденсации, прибавляли мочевину (15% от веса образовавшейся смолы) и резорцин (1%) для последующей доконденсации свободных I и II. Готовая смола содержит ⩽0,17% I и 0,27% II. С. Каменская

70133. Условия склеивания 40%-ными пенообразными мочевиноформальдегидными клеями. Л е н д з ё н, Ж у р о в с к и й (Warunki klejenia spienionymi 40% proc. klejami mocznikowymi. L e n d z i o n A., Z u r o w s k i J.), Przem. drzewny, 1956, **7**, № 9, 13—17 (польск.)

Описаны преимущества (на 30—50% уменьшен расход клея, уменьшено кол-во случаев пробития клея на лицевую сторону шпона, лучшая прочность клеевого шва при влажном склеивании и во многих случаях при сухой клейке) пенообразных клеев и их недостатки (сложная технология, необходимость точного контроля, возможность применения исключительно в крупных произ-вах). Приведена технология склеивания пенообразными клеями, проверенная в полупроизводственном масштабе на мебельных ф-ках. Дан состав применяемых клеев: 40,3—72,5% 40%-ной мочевиноформальдегидной смолы; 18,1—30,3—40% ржаной или картофельной муки или же обеих вместе, 1,2—3,0—5% пенообразователя и 4,0—7,2% отвердителя. Лучшими пенообразователями являются: некалин С и В. S. Chudzyński

70134. Клеящие карбамидные смолы с наполнителями. Т е м к и н а Р. З., М и х а й л о в А. Н., И з р а и л е в а И. Р., Я ч и н а Т. В., Деревообрабат. пром-сть, 1956, № 11, 9—12

Описаны условия получения невакуумированных мочевиноформальдегидных смол (НМС) путем конденсации (вес. ч.) 100 мочевины, 200—216 формалина 40%-ного в присутствии наполнителей. Наиболее полно смолы совмещаются с наполнителями, обладающими кислыми свойствами (соевая мука, белковые дрожжи, гидролизный лигнин). Отмечено, что свойства готовой смолы с наполнителями зависят от метода введения наполнителя в конденсируемую массу, от свойств наполнителей, pH среды и др. По технологии применения и клеящим свойствам НМС аналогичны вакуумированным смолам. Однако фанера, склеенная НМС, менее стойка при хранении и использовании ее в условиях повышенной т-ры воздуха. Применение НМС экономически эффективно вследствие исключения сушки смол и снижения конц-ии, обеспечивающей экономию расхода сырья. З. Иванова

70135. Вклейка стеклянных пластинок в прессованные корпуса измерительных приборов. Я н о (Einkleben von Glasscheiben in Preßstoffgehäuse. J a h n s W.), Plaste und Kautschuk, 1956, **3**, № 6, 132—133 (нем.)

Описан способ крепления при помощи эпоксидной смолы, обеспечивающий прочное и эластичное соединение. С. Иоффе

70136. Применение термопластичных клеев для этикеток. В е р н е р (Thermoplastische Klebeetiketten. W e r n e r R.), Verpackungs — Wirtsch., 1957, **5**, № 1, 10—11 (нем.)

70137. Применение пластмасс в электропромышленности. Ф а т у (Los plásticos en la industria eléctrica. F a t o u J o s e M. G.), Metalurgia, y electr., 1957, **21**, № 234, 97—99, 101—103, 105—107 (исп.)

Обзор. Библ. 28 назв.

70138. Старение поливинилхлоридных пластикатов и кабельных оболочек в атмосферных условиях. Коробков П. А., Тр. н.-и. ин-та кабельной пром-сти, 1956, вып. 1, 116—131

Исследовали процесс старения (С) пластикатов (П) поливинилхлорида и кабельных оболочек в атмосферных условиях в г. Москве, Ленинграде, Томске, Ташкенте и Ереване, а также на лабор. установках (дуговой везерометр, лампы ПРК-4). Исследовали П в виде двусторонних лопаток и образцы некоторых типов кабелей. В основном изучали действие на образцы света и тепла, интенсивность С рассматривали в зависимости от основного фактора — кол-ва энергии световой радиации. Степень С определяли по изменению физ.-мех. и электрич. свойств (временное сопротивление разрыву, относительное удлинение, морозостойкость, содержание растворимой в спиртобензоле части, потери в весе при С, вязкость циклогексаноновых р-ров, электрич. сопротивление, диэлектрич. потери и т. д.). Временем полного С (T) считался период С, за который удлинение при разрыве снижалось до нуля. Для определения продолжительности С в атмосферных условиях по данным испытаний в дуговом везерометре предлагается ф-ла: $\varepsilon = T_a/T_b$, где ε — везерометрич. константа, T_a и T_b — полные периоды С П соответственно в атмосферных условиях и в везерометре. При С в атмосферных условиях расчет времени С производился в условных солнечных часах τ_0 (порция энергии — 42 *кал*, которую получает 1 $см^2$ горизонтальной поверхности при напряжении радиации $q \geqslant 0{,}7$ *кал/см²·мин*). Испытания показали, что С П в Ташкенте происходит в 2,3 раза быстрее, чем в Москве. В процессе С вследствие улетучивания пластификаторов и продуктов деструкции, вес образцов уменьшается, электрич. характеристики изменяются мало, процесс разрушения верхних слоев П протекает более интенсивно. При естественном и искусств. С П выделяется HCl, причем изменение физ.-мех. свойств П прямо пропорционально кол-ву выделившегося хлора. Кол-во растворимой в спирто-бензоле части при С увеличивается. Содержащиеся в П синие и черные красители, поглощая поверхностными слоями радиацию, защищают материал от разрушения. В везерометрах процессы С идут быстрее и несколько иначе, чем в атмосферных условиях. При искусств. С происходит не только деструкция, но и структурирование.

С. Шишкин

70139. Измерение удельного объемного сопротивления пластифицированного поливинилхлорида. Бамер, Конайн (The measurement of volume resistivity of plasticized polyvinyl chloride. Balmer C. E., Conyne R. F.), Rubber Age, 1956, **79**, № 1, 105—108 (англ.)

Разработана хорошо воспроизводимая методика определения уд. объемного сопротивления (S_v) пластикатов поливинилхлорида (I). Для испытания готовились образцы (размером 152×152×1,9 *мм*) путем перемешивания I с пластификатором (в соотношении 65 : 35), наполнителем, стабилизатором сначала вручную, затем на вальцах при 163°, при этом материал раскатывался до толщины ~2,3 *мм*, затем он формовался в 4-гнездной прессформе. Для измерений применяли электроды диам. 60 *мм*, покрытые серебряной краской. При определении S_v использовали электрометр Кейтлея. Измерения производили при: а) 25° и 50% относительной влажности после выдержки (≥ 24 час.); б) 90° после выдержки в течение 1 часа при 90°; в) 60° после 20-часовой выдержки в воде при 60°, просушивания фильтровальной бумагой и сушки 15 мин. в вентилируемом сушильном шкафу при 60°. Были также изготовлены образцы пластикатов I нескольких промышленных рецептур. Эти образцы испытывались при: а) ~20°; б) 60° после выдержки 1 час. при 60° и в) после 20-часовой выдержки в воде с последующей сушкой по режиму, описанному выше. Эти же пластикаты применяли для изолирования проводов. Сопротивление изоляции этих проводов измеряли при: а) ~20° после выдержки в воде в течение 5 мин.; б) 60° после выдержки в воде при 60° в течение 5 мин.; в) 60° после выдержки в воде при 60° в течение 20 час. В результате установлено, что сопротивление изоляции пластиката I в виде образцов пластин и сопротивление изоляции проводов, изготовленных с применением такого же пластиката, находятся в соответствии между собой.

С. Шишкин

70140. Гидравлика в литьевых машинах для переработки термопластов. Блумер (Die Hydraulik im Thermoplast-Spritzgußmaschinenbau. Blumer A.), Kunststoffe, 1956, **46**, № 5, 204—207 (нем.; рез. англ., франц., исп.); Österr. Plastic-Rundschau, 1956, № 1-2, 6—12; Plaste und Kautschuk, 1956, **3**, № 12, 287—289 (нем.)

На основе подробного описания технологич. процесса литья термопластов под давлением установлена необходимость обеспечить бесступенчатую регулировку давлений и скоростей на разных фазах процесса путем применения гидропривода. При сравнении преимуществ и недостатков воды и масла в качестве «гидравлической» жидкости предпочтение отдается маслу, так как оно не требует уплотнений (сальники, манжеты) в насосах, клапанах, цилиндрах прессов, совершенно необходимых при пользовании водой, хотя масло требуется время от времени менять, а также охлаждать его в процессе работы. Приведены преимущества привода с аккумулятором, позволяющего иметь насос меньшей производительности, легче регулировать давление и скорость и делать отбор гидравлич. жидкости для вспомогательных операций.

Е. Хургин

70141. Конструкция червяка в червячном прессе, работающем под вакуумом. Бернхардт (The vacuum extruder screw. Bernhardt Ernest C.), S. P. E. Journal., 1956, **12**, № 3, 40—41, 57 (англ.)

Описана конструкция червяка, которая позволяет удалять летучие из термопластичных материалов в процессе их переработки; благодаря этому отпадает необходимость в оборудовании для предварительной сушки материала, в дополнительной транспортировке его. Червяк имеет 4 зоны (зону питания, дозирующую, экстракционную и подающую зоны), которые отличаются в основном глубиной витков червяка. Летучие удаляются из экстракционной зоны. Глубина витков в экстракционной зоне в 4 раза больше, чем в предшествующей ей дозирующей зоне, и в 2,7 раза больше, чем в последующей, подающей зоне. В таком же соотношении зоны подают материал. Экстракционная зона получает из дозирующей зоны в 4 раза меньше материала, чем она способна переместить. Поэтому она не будет заполнена материалом полностью и конец ее перед подающей зоной остается совсем свободным от материала. В этом месте червяк снабжается отверстием, которое доходит до канала, просверленного в червяке и соединенного с системой вакуума. Подающая (последняя) зона перед мундштуком будет полностью заполнена в передней части у мундштука в результате сопротивления, оказываемого последним. Таким образом, экстракционная зона изолируется от окружающей среды с обеих сторон: со стороны дозирующей зоны, так как ее витки полностью заполнены материалом (первая зона питания подает больше материала, чем его может переместить дозирующая зона; часть этого материала в зоне питания возвращается назад, с тем чтобы потом вновь поступить вперед),

и со стороны подающей зоны, как указано выше. При постановке такого червяка на обычный червячный пресс производительность последнего уменьшается на 20—30% вследствие сокращения длины зоны нагрева. Такие червяки могут быть поставлены на червячные прессы, у которых отношение длины цилиндра к диаметру ⩾ 18. Приведены указания, как запустить и как остановить червячный пресс, оснащенный таким червяком. Е. Хургин

70142. **Резьба в пластмассах. Бишофф** (Gewinde in Duroplasten. Bischoff H.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 4, 91—93 (нем.)

Приведены соображения о наиболее целесообразных резьбах в изделиях из термореактивных пластиков. Л. Песин

70143. **Сварка пленок из пластических масс токами высокой частоты. Кифель** (Das Hochfrequenz-Schweißen von Kunststoff-Folien. Kiefel Paul), Masch. und Werkzeug-Europa Technic., 1956, **57**, № 12, 5—6 (нем.)

Общие сведения о сварке ВЧ-токами; кратко описаны прессы (на 200, 500 и 1200 *кг*) и генераторы ВЧ-токов с выходной мощностью 1—5 *квт*. Е. Хургин

70144. **Отделка изделий из пластических масс в галтовочных барабанах. Эмсли** (Barrel finishing methods for plastics. Emslie E. C.), Plastics, 1956, **21**, № 222, 28—31; Brit. Plast., 1956, **29**, № 1, 22—25 (англ.)

Для удаления наружного грата при голтовке изделий из пластич. масс рекомендуется применять 8-гранные барабаны с сетчатыми стенками. Отмечено, что при частых сетках лучше обрабатываются места присоединения грата, но грат задерживается в барабане и приводит к повреждению поверхности изделий (царапины). Голтовка в воде, содержащей моющее средство, в герметич. барабанах предохраняет поверхности изделий от повреждений гратом. Для снятия внутреннего грата добавляются шарики соответствующих размеров в кол-ве 2—3 ч. на 1 ч. изделий. Для фенолформальдегидных изделий применяют стальные шарики, а для мочевиноформальдегидных изделий из гранита. Полировка также производится в 8-гранных барабанах всухую с добавлением шариков из различных восков, обрезков кожи, но главным образом деревянных колышков или кубиков, пропитанных полировочной мастикой. Приведены размеры колышков, их предварительная подготовка, соотношение между кол-вом колышков и изделий, скорости вращения барабана, очистка колышков, производимая через 25—30 загрузок и др. Е. Хургин

70145 К. **Полиэфиры и их применение** (Polyesters and their applications. Reinhold; Chapman, 1956, 618 pp., 10 doll., 80 sh.) (англ.)

70146 С. **Пластические массы. Определение содержания ацетонорастворимых веществ в прессизделиях из фенопластов** (Matières plastiques. Mesure de l'extrait acétonique des pièces moulées a base de phénoplastes). Франц. стандарт, NFT 51—004, 1956

70147 П. **Суспензии полихлортрифторэтилена. Спранг** (Suspensions of polymeric chlorotrifluoroethylene. Sprung Murray M.) [General Electric Co.]. Пат. США 2732357, 24.01.56

Способ изготовления стабильных суспензий заключается в том, что мелкораздробленный полихлортрифторэтилен с размером частиц 0,2—25 μ (лучше 0,5—15 μ) смешивают с дисперсионной средой, состоящей из 5—90% (лучше 5—49%) органич. жидкого в-ва, растворяющего полимер при повышенной т-ре, но ниже т-ры кипения, и 10—95% (лучше 51—95%) жидкого кислородсодержащего разбавителя, имеющего т. кип. > 50° и нерастворяющего полимер. Смесь затем размалывают для получения стабильной суспензии. В качестве р-рителя используют жидкие алифатич. фторхлоруглеводороды, содержащие 3—4 атома C и ⩾2 атомов Cl и имеющие т. кип. > 110° или жидкие низкомолекулярные полимеры хлортрифторэтилена со степенью полимеризации 4—16 и т. кип. > 110°. Разбавителями могут быть простые алифатич. эфиры (диизопропиловый, ди-*н*-бутиловый, 1,2-ди-*н*-бутоксиэтан), алифатич. одноатомные спирты (изобутиловый, *н*-амиловый, *н*-бутиловый), сложные насыщ. алифатич. эфиры (метил- или этилацетат, этиленгликольацетат, метиллактат), алифатич. кетоны (ацетон, метилэтилкетон), алифатич. ацетали (диметилацеталь), смесь насыщ. алифатич. одноатомных спиртов и двухатомных спиртов. Суспензия полихлорфторэтилена может быть использована для нанесения электроизоляционных покрытий на проводах, пропитки стеклянной или асбестовой ткани при изготовлении слоистых пластиков для смешения со слюдой в произ-ве прессовочных композиций, для получения пленок. В покрытия можно вводить пигменты и наполнители — бентонит, слюдяную пыль, TiO_2, SiO_2, силикат или титанат Pb. Материалы на основе полихлортрифторэтилена применяют до т-р 240—270°. Б. Киселев

70148 П. **Способ производства полимеров** (Process for the production of polymers) [Ruhrchemie A.-G.]. Англ. пат. 723501, 9.02.55

Жидкие или твердые полимеры простых алкенилалкиловых эфиров (пропенилпропилового или пропенилбутилового эфира), содержащих ⩾ 3 атомов C в алкениловом радикале, получают полимеризацией эфира в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса (BF_3) при т-ре ⩽0°. Эфиры получают ацетализацией альдегида спиртом, полученным при каталитич. гидрировании CO, или гидроформилированием олефинов с последующим разложением ацеталя. Полимеризацию проводят в блоке, р-ре (в гексане) или эмульсии. BF_3 можно использовать также в виде продуктов присоединения к этиловому или амиловому эфирам или к анизолу. Б. Киселев

70149 П. **Производство листового полиметилметакрилата** (Production of polymethyl methacrylate sheet materials) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 736620, 14.09.55

Для получения листового материала метилметакрилат полимеризуют в блоке в присутствии азоинициаторов и 0,01—0,1% незамещ. алкантиолов (этил-, амил-, октил- или додецилмеркаптанов или 1,10-декандитиола). Полимеризация происходит при нагревании или облучении светом. Готовый лист обрабатывают при 115—135° в течение 3—12 час. для повышения т-ры размягчения. В качестве инициаторов используют α,α′-азодиизобутиронитрил, α,α′-азо-*бис*-(α,γ-диметилвалеронитрил), диметил- и диэтил-α,α′-азодиизобутират, 1,1-азодициклогексанкарбонитрил, α,α′-азо-*бис*-(α-этилбутиронитрил) и α,α′-азодиизобутилкарбонамид. Б. Киселев

70150 П. **Способ улучшения свойств волокон и других изделий из поливинилового спирта. Мей** (Method of improving the properties of fibres and other shaped articles of polyvinyl alcohol. May P.) [Kurashiki Rayon Kabushiki Kaisha, Kurashiki Rayon Co., Ltd]. Англ. пат. 732934, 29.06.55

Изделия (волокна, трубы, пленки) из поливинилового спирта и сополимеров, содержащих ⩾ 80% связанного винилового спирта, обрабатывают диальдегидами, кетоальдегидами и их ацеталями. Для обработки используют глиоксаль, янтарный, малоновый, адипиновый, α-оксиадипиновый, пировиноградный альдегиды и их ацетали, фталевый, изофталевый, терефта-

левый, хлор- или нитрозамещ. терефталевый, фенилмалоновый и формилоксикоричный альдегиды, мезитилентриальдегид, фенилглиоксаль или диальдегиды дифенила и дифенилсульфида, их смеси друг с другом или с другими альдегидами (формальдегидом). Обработку другими альдегидами можно проводить до или после обработки диальдегидами. Обработку проводят парами или р-рами в воде или в органич. р-рителях в присутствии 0,5—25% кислого катализатора или в присутствии 5—25% к-т и неорганич. солей при 30—90°. Наиболее желательно обрабатывать изделия из поливинилового спирта, волокна на основе которого имеют усадку ⩽5% в воде при 80°. Изделия до обработки диальдегидами могут подвергаться термич. обработке и после действия диальдегидов могут обрабатываться соединениями, взаимодействующими с карбонильными группами, напр. аминами или фенолом. Б. Киселев

70151 П. Производство формованных изделий (Manufacture of moulded articles) [Peterlite Products, Ltd]. Англ. пат. 738487, 12.10.55

Формованные изделия (линзы, самолетные фонари) изготовляют из смеси частично полимеризованных мономеров, один или несколько из которых образует термопластичный (метил-, этил-, пропил-, изопропилметакрилат или стирол), а другой — термореактивный (аллилметакрилат) полим-р. При частичной полимеризации мономеров получают листы и блоки, которые можно хранить и использовать для формования сложных изделий под давлением и при нагревании для завершения полимеризации и образования неплавкого материала. Вместо нагревания можно использовать частично или полностью облучение Co^{60}. Напр., сироп, полученный нагреванием смеси равных частей метил- и аллилметакрилата с перекисью бензоила, выливают в форму, образованную параллельными стеклянными листами, и нагревают при 35—40° в течение 40—50 час. Полученный жесткий лист нагревают предварительно при 95—105° и затем формуют под давлением при 150°. Б. Киселев

70152 П. Способ получения сополимеров акрилонитрила (Procédé de production de copolymeres de l'acrylonitrile) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1102287, 18.10.55 Teintex, 1956, **21**, № 5, 431 (франц.)

Сополимеры акрилонитрила, хорошо окрашивающиеся в яркие тона обычными красителями, получают сополимеризацией избытка акрилонитрила с продуктами р-ции малеинового ангидрида с первичными и вторичными аминами, в частности с этилендиамином, N-диалкилэтаноламинами, N-диалкилалкилендиаминами, N-пропиламиноморфолином, оксиэтилморфолином, моно-, ди- и триэтаноламинами, бутоксипропиламином или метилциклогексиламином. Эти соли предпочтительно применять в кол-ве, соответствующем 5—10 вес.% малеинового ангидрида. Я. Кантор

70153 П. Дисперсии полимеров (Polymer dispersions) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 733601, 13.07.55

Сополимер акрилонитрила и N-виниллактама (N-винилпирролидона или N-винилвалеролактама) диспергируют в смеси р-рителя (диметилформамида, бутиролактона, этиленкарбоната, серной к-ты или водн. р-ре тиоцианата Na) и в-в, нерастворяющих сополимеров (воды, метанола, изопропанола, этиленгликоля, глицерина, ацетона или диэтилового эфира). Дисперсия может быть получена разбавлением р-ра сополимера нерастворяющими в-вами. Дисперсию используют для клеев, покрытий и изделий, получаемых окунанием. Б. Киселев

70154 П. Получение и применение растворов полиакрилонитрила (Production and use of solutions of acrylonitrile polymers) [Britisc Celanese, Ltd]. Англ. пат. 738759, 19.10.55

Р-ры полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила с небольшими кол-вами других ненасыщ. соединений (винилацетата, β-морфолиноэтилвинилового эфира, стирола, метил- или фенилакрилатов, винил- и винилиденхлорида, винилпиридина и 2-винил-5-метилпиридина) получают растворением полимера при 20—40° в конц. р-ре соли в гомог. смеси, состоящей из воды и ⩾20% спирта (метанола, этанола, пропанола, изопропанола). Соль способна диссоциировать в воде с образованием ионов CNS, ClO_4, NO_3, Cl, Br, J и в качестве катионов содержит Li, Na, K, Ca, Zn, Cd или Al. Р-р полимера коагулируют в ванне, содержащей смесь воды (⩾50%), спирта и гликоля или глицерина, и используют для произ-ва пленки и волокна. Б. Киселев

10155 П Поливиниловые смолы (Polyvinyl resins) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 723481, 9.02.55

Смолы, применяемые в качестве протравы для кислотных красителей в фотографии и для изготовления фильтров, получают при взаимодействии поливинилалкил-(метил-, этил-, пропил-, бутил-, или амил), аралкил- или арил-(бензил-, фенил-) сульфонатов с аминопиридинами ф-лы $C_5H_{4-m}N(NH_2)(R')_m$, где $m = 0,1$ или 2, R′ — алкил с 1—5 атомами C и NH_2-группа занимает в ядре положение 2 или 4. Положение R′ безразлично. Поливинилсульфонаты получают из поливинилового спирта по пат. США 2531468, 2531469. Р-цию проводят в разбавителях (хлороформе или ацетоне); продукты для очистки осаждают водой, повторно растворяют в метаноле, подщелачивают до pH 9 и осаждают водой, эфиром или этанолом. Для получения смол используют 2-амино-, 4-амино-, 2-амино-3-метил-, 2-амино-4-метил-, 2-амино-5-метил-, 2-амино-6-метилпиридин, соответствующие 4-аминометилпроизводные, 2-амино-6-этил-, -бутил- или -амилпроизводные, 4-амино-2,6-диметил-, 2-амино-3-этил-4-метил- и 2-амино-4-6-диметилпиридин. Б. Киселев

70156 П. Сополимеры винилиденцианида с α-замещенными эфирами акриловой кислоты. Фолт, Гилберт (Copolymers of vinylidene cyanide with alpha-substituted esters of acrylic acid. Folt Vernon L., Gilbert Harry) [B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 519715, 20.12.55

Винилиденцианид смешивают с α-замещ. алкилакрилатом ф-лы $CH_2=CX—COOR$ (X — галоид или CN-группа и R — алкил) и полимеризуют в присутствии перекисного инициатора. Патентуются также полученные сополимеры, напр. сополимер винилиденцианида с метилхлоракрилатом. Б. Киселев

70157 П. Термореактивные сополимеры стирола (Thermoset styrene copolymers) [Canadian Industries (1954), Ltd, and Du Pont Co, of Canada, Ltd]. Англ. пат. 730869, 1.06.55

Термореактивные, неплавкие и нерастворимые продукты получают при нагревании сополимеров, полученных из >50% стирола, ⩾5% акриловой (галоидакриловой, метакриловой или кротоновой) к-ты и 0—20% этиленовых ненасыщ. соединений (метил-, этил-, пропил-, бутил-, октил-, метоксиметил- или хлорэтилакрилатов метакрилатов или -хлоракрилатов, акрилонитрила, винил- и винилиденхлорида или -фторида, винилацетата, -хлорацетата, -пропионата, -стеарата, винилнафталина или метилвинилкетона) с глицидным эфиром дифенилолпропана при 150° в присутствии катализатора ,(⩾0,5% от веса сополимера) — амина (пиридина, пиперидина, диметиланилина, диэтилентриамина) или четвертичных аммониевых солей (тетраметиламмонийхлорида или триметилбензиламмонийацетата). Исходные сополимеры можно

получать в р-ре этил- или амилацетата, метилэтилкетона, толуола, ксилола, в присутствии перекиси бензоила. В состав композиции можно вводить пигменты (TiO_2) красители, пластификаторы или упрочняющие в-ва (10%-ный р-р полиэтилена в толуоле). Р-ры сополимеров используют в качестве клеев, связующих для слоистых пластиков, и защитных покрытий.

Б. Киселев

70158 П. Смешанные полимеры винилхлорида, Вулф (Inherently processable interpolymers of vinyl chloride. Wolf Robert J.) [B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 519712, 20.12.55

Смешанные полимеры получают при водно-эмульсионной полимеразиции смеси, состоящей из 35—90 вес.% винилхлорида, 5—50 вес.% алкиловых эфиров акриловой к-ты (*н*-октилакрилата, 2-этилгексилакрилата, 6-метилгептилакрилата), в которых алкильный радикал содержит 5—10 атомов С и 2—50 вес.% моноизоолефинов, содержащих < 8 атомов С (изобутилена).

Б. Киселев

70159 П. Термопластичные композиции (Thermoplastic compositions) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 738875, 19.10.55

Вулканизующаяся композиция, применяемая в произ-ве обувных подошв, состоит из смеси сополимера, полученного из бутадиена и 75—95% метилметакрилата, и НК или СК (полибутадиена, сополимеров бутадиена со стиролом, акрилонитрилом или метилметакрилатом). Сополимер может содержать небольшие кол-ва третьего сополимеризующегося соединения, напр. стирола. Содержание сополимера в композиции составляет 5—95 ч. (лучше 30—50 ч.) на 100 ч. НК. Композицию получают смешением дисперсии сополимера с каучуковым латексом при содержании в смеси $\leqslant$ 10% каучука и высушивают распылением.

Б. Киселев

70160 П. Производство термопластичных композиций (Production of thermoplastic compositions) [Semtex, Ltd]. Англ. пат. 738322, 12.10.55

Термопластичные композиции, применяемые в качестве связующих, состоят из смеси каменноугольного пека с 40—60% поливиниловых соединений, полученных полимеризацией в-в ф-лы $CH_2{=}CHR$, где R — галоид, арил или алифатич. ацильный радикал (напр., полистирола поливинилхлорида или -ацетата, сополимера винилхлорида и -ацетата или поливинилацеталя). Композицию получают путем смешения мелкораздробленного полимера с нагретым пеком или одновременным вальцеванием компонентов, или путем полимеризации мономеров или частично полимеризованных соединений в смеси с пеком в присутствии инициаторов; композицию можно получать в виде дисперсии. В состав композиции вводят измельченную пробку или (при использовании ее для уплотнения вертикальных соединений) диалкилфталат и гашеную известь.

Б. Киселев

70161 П. Получение полиэфиров (Preparation of polyesters and polymers thereof) [Office National d'Études et de Recherches Aeronautiques]. Англ. пат. 737091, 21.09.55

Полиэфиры, сополимеризующиеся со стиролом, получают из α-ненасыщ. -α,β-дикарбоновых к-т и насыщ. спиртов (гликолей или глицерина) конденсацией в присутствии ингибиторов — природных таннидов до получения полимера с мол. в. 4000—30 000. К применяемым таннидам относятся таннин дубильного орешка, танниды дуба, каштана, квебрахо, катеху. Напр.: малеиновый ангидрид, диэтиленгликоль и 0,1% дубильных к-т нагревают при 180° в токе инертного газа до получения полимера с кислотным числом 1—2; аналогично, малеиновую к-ту, диэтиленгликоль (с 5%-ным избытком) и 0,01 спирт. р-ра таннина нагревают до 210° в течение 6—8 час. и затем при 180°. Дальнейшую полимеризацию или сополимеризацию полиэфиров со стиролом осуществляют в присутствии инициаторов и ускорителей: перекиси бензоила и аминоспиртов, перекиси циклопентанона и линолеатов, олеатов, абиетатов или нафтенатов Co, Mn, Pb, Zn. В полиэфиры можно вводить наполнители — ZnO, TiO_2, каолин, тальк, карборунд, этил- или ацетилцеллюлозу, асбест или синтетич. волокна. Полимеризацию можно проводить при малом давлении и 20°. Напр., смесь 65—70% высокомолекулярного диэтиленгликольмалеината и 35—30% стирола сополимеризуют в присутствии перекиси бензоила и ди- или триэтаноламина. Следы моноэтаноламина оказывают сильное влияние на полимеризацию.

Б. Киселев

70162 П. Герметизация открытой части контейнера с использованием смолы (Sealing of an open end of a container by the use of resin) [Electric & Musical Industries, Ltd]. Англ. пат. 723642, 9.02.55

Металлич. контейнер электрич. арматуры открытым концом погружают в форму, в которой находится полиарилэпоксидная смола с отвердителем — ангидридом многоосновной к-ты. Смолу нагревают в форме до отверждения.

Б. Киселев

70163 П. Получение фенольных смол типа III (из 3,5-замещенных фенолов). Шепард (Type III phenolic resins and their preparation. Shepard Alvin F.) [Hooker Electrochemical Co.]. Пат США 2732368, 24.01.56

Патентуются смолы, получаемые конденсацией 3,5-диизопропилфенола (I) и альдегида (CH_2O, бензальдегида, кротонового альдегида, фурфурола, ацетальдегида), содержащие > 1 моля связанного альдегида на 1 моль **I** и сохраняющие после нагревания плавкость и растворимость в ацетоне и бензоле. Р-цию смолообразования проводят с кислым или щел. катализатором или без него. Напр., смешивают 0,14 моля **I**, 0,21 моля CH_2O (конц-ия 37 вес.%) и 0,25 *г* 96%-ной H_2SO_4 и кипятят с обратным холодильником 20 мин. Получается вязкая смола, содержащая 0,14 моля связанного CH_2O. Нейтрализуют смолу CaO, декантируют водн. слой, обезвоживают в вакууме и получают хрупкую, растворимую в ацетоне смолу с т. пл. 110°. При дальнейшем нагревании до 160—170° с обычными отвердителями (параформальдегидом, щавелевой к-той, CaO, гексаметилентетрамином) смола делается более вязкой и ее т-ра плавления повышается, но она остается плавкой и растворимой в бензоле и ацетоне.

Ю. Васильев

70164 П. Стержни и формы из песка для литья металлов (Sand cores and moulds for the casting of metals) [Coneygre Foundry, Ltd]. Англ. пат. 730178, 18.05.55

Стержни и формы из песка для литья металлов изготовляют из массы, содержащей песок, связующее на основе природных или синтетич. (мочевино- или фенолформальдегидных термореактивных) смол. Песок имеет гидрофобное покрытие из воска. Напр., 4,5 *кг* кварцевого песка смачивают р-ром 22 *г* монтан-воска в 200 *мл* бензина. Песок высушивают, смешивают с 0,153 *кг* водн. р-ра метилолмочевины, формуют и запекают.

Б. Киселев

70165 П. Способ получения высокополимеров. Бунге, Пюттер, Зукфюлль, Цервас (Verfahren zur Herstellung von Hochpolymeren. Bunge Wilhelm, Pütter Rolf, Suckfüll Fritz, Zervas Paul) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 891742, 1.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 11, 2549—2550 (нем.)]

Доп. к пат. ФРГ 880485 (РЖХим, 1956, 62923). Способ увеличения мол. веса полимеров, имеющих группы, способные образовывать соединения, путем взаимо-

действия с полифункциональными алкилирующими в-вами, отличается тем, что в качестве исходных полимеров используют продукты взаимодействия полиэфиров с концевыми изоцианатными группами и диоксисоединений, содержащих группы, способные образовывать ониевые соединения. Напр., продукт р-ции гексаметилендиизоцианата и линейного полиэфира адипиновой к-ты и гликоля, содержащий концевые изоцианатные группы, смешивают при 50° с метилдиэтаноламином и 1,4-дибромбутаном. Вместо дибромбутана можно взять 1,3-диметил-4,6-дихлорметилбензол или 1,5-дихлорметилнафталин. Получаемые продукты подобны каучуку или смолам. Ю. Васильев

70166 П. Отвердители для полиорганосилоксановых смол (Agent de durcissement pour résines de silicones) (Wacker Chemie G. m. b. H.). Франц. пат. 1111390, 27.02.56

Патентуются ускорители отверждения кремнийорганич. смол, являющиеся сернистыми производными, в которых атом H, непосредственно связанный с атомом S, замещен металлом. Напр., толуольный р-р полиметилсилоксановой смолы с отношением R/Si 1,5, содержащий необходимое кол-во ускорителя, наносят в виде пленки толщиной 0,09—0,12 *мм* на подложку, высушивают при 250° и нагревают при этой же т-ре до появления трещин. Приведены: тип ускорителя, его кол-во в процентах от смолы, время сушки в часах при 250°, время до появления трещин при 250°, в часах: этилфенилдитиокарбамат Zn, 0,4, 3, 600; фенилмеркаптид Zn, 0,6, 3, 432; этилксантогенат Co, 0,3, 4, 336; без ускорителя, 24, 264; стеарат Zn, 0,2, 8, 72; каприлат Co, 0,3, 6, 48; нафтенат Pb, 0,2, 3, 36; ацетилацетонат Fe, 0,05, 2, 36. А. Жданов

70167 П. Смолы и их получение. Гудуин (Perfectionnement dans les résines et leur fabrication. Goodwin John T.) (Dow Corning Corp.). Франц. пат. 1060898, 7.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7098 (нем.)]

Термостойкие алкидные смолы получают переэтерификацией диалкиловых эфиров тере- или изофталевой к-ты глицерином или пентаэритритом. Продукты переэтерефикации затем обрабатывают органосиланами, напр., метил- или фенилтриэтоксисиланом, фенилметил-, дифенил- или диметилдиэтоксисиланом, триметилхлорсиланом, тетрафенил- или тетракрезилсиликатом. Во второй стадии наиболее желательны полиэфиры, содержащие избыток OH-групп. Смолы применяют для произ-ва электрич. изоляции и в качестве лаков. Напр., 41,4 *г* глицерина, содержащего 4,85% воды, и 50 *г* диэтилтерефталата нагревают 4 часа с 0,18 *г* ZnO и 0,18 *г* CaO при 194° в токе CO_2. К полученной вязкой жидкости добавляют при 90° 94,5 *г* фенилметилдиэтоксисилана, нагревают 35 мин. при 170°, отгоняя летучие, выдерживают 15 мин. при 182°, вводят 80 *г* циклогексанона и фильтруют. Полученный р-р образует прозрачную твердую пленку после 2 час. сушки при 135°. А. Жданов

70168 П. Получение полимерных титанорганических соединений. Хаслам (Preparation of polymeric titanium ogranic compounds. Haslam John H.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2708203, 10.05.55

Ацидолиз полимерных ацилатов металлов IV группы ф-лы $R^3O_xM(OCOR)(OCOR^1)O—]_nR^2$ проводят р-цией их с карбоновыми к-тами. В ф-ле R и R^1—H, алкил, циклоалкил, арил, алкенил или алкарил, R^2 и R^3 — алкил или ацил, M — атом Ti или Zr и $n > 1$. В. Уфимцев

70169 П. Полиэфиры (Multiple esters) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 732913, 29.06.55

Полиэфиры, служащие пластификаторами для винилхлорида, получают этерификацией к-ты X $(COOH)_2$ большим избытком гликоля ф-лы $HO[(CH_2)_nO]_x(CH_2)_n$-OH при повышенной т-ре, в отсутствие катализатора; полученное диоксисоединение затем этерифицируют к-той ф-лы RCOOH. В ф-лах X — полиметиленовая цепь, имеющая 4—8 атомов C, R — алкил нормального строения с 1—17 атомами C, *x* равно 0—25 и *П* = 2—6. Для р-ции применяют адипиновую, пимелиновую,填бериновую, азелаиновую, себациновую или фталевую к-ты и гликоли — этиленгликоль, три-, тетра-, пента- или гексаметиленгликоль, диэтилен- и *бис*-триметиленгликоль. Из монокислот применяют уксусную, пропионовую, масляную, валерияновую капроновую каприловую, каприновую, лауриновую, миристиновую, пальмитиновую или стеариновую (предпочтительны к-ты, имеющие 6, 8 и 12 атомов C). Могут применяться также смеси к-т и их ангидриды. Напр., адипиновую и себациновую к-ты этерифицируют диэтиленгликолем и продукты р-ции этерифицируют смесью карбоновых к-т, имеющих 6—12 атомов C при среднем мол. в. 152 и каприловой к-той. Ю. Васильев

70170 П. Крашение пластических материалов. Джонс (Colouration of plastic materials. Jones L. E.) [Compagnie Francaise des Matieres Colorantes]. Англ. пат. 730692, 25.05.55

Фенол-, мочевино-, тиомочевино- или меламиноформальдегидные смолы, полиамиды, полиэфиры, полиэт ленгликольтерефталат, полистирол, полиэтилен, полиакрилаты и сополимеры винил- и винилиденхлорида окрашивают введением (напр., в расплав) одного или

N, N—CO— I

нескольких соединений, содержащих группу ф-лы I. Смолы могут содержать также и другие красители, пластификаторы (трикрезилфосфат), наполнители (целлюлозу) и ускорители и могут применяться в виде прессшорошков или перерабатываться на волокно и листы. Я. Кантор

70171 П. Пластинки или ленты для записи с микробороздками (Micro-groove disc record or band) [Dynamit A.-G. Vorm. A. Nobel & Co.]. Англ. пат. 725472, 2.03.55

Синтетическая смоляная композиция, пригодная для изготовления пластинок и лент для записи с микробороздами, состоит из поливинилхлорида, сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом, винилацетатом или -малеатом, пластифицированных каменноугольным пеком или твердыми битумами. Композиция содержит также стеарат Pb, сажу, воск и монофенилмочевину. Б. Киселев

70172 П. Производство оболочковых форм для литья (Production of shell moulds for casting) [General motors Corp.]. Англ. пат. 725456, 2.03.55

Оболочковые формы или стержни из смеси кварцевого песка и смолы (фенол- или меламиноформальдегидной) для удаления летучих нагревают в течение 15—90 мин. при 149—760° в атмосфере природного газа, метана, гелия или окиси углерода. Нагревание осуществляют после спекания формы и снятия ее с модельной плиты, но можно также нагревать форму, не снимая ее с модельной плиты. Б. Киселев

70173 П. Способ получения из пластмасс материалов с бактерицидными свойствами. Кирмсер (Verfahren zum Herstellen von Gegenständen, vorzugsweise aus Kunststoffen mit permanent-bakteriziden Eigenschaften. Kirmser Willi) [Vereinigte Deutsche Metallwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 925494, 24.03.55

В пластмассу вводят два металла или два сплава металлов, значительно удаленных друг от друга в

электрохим. ряду напряжений. Наряду с металлами в композицию можно вводить соли этих металлов и силикагель, обеспечивающие постоянную влажность. Некоторые металлы (Al, Zn), сплавы (Al-Zn, Al-Mg), соли (сульфаты Al и Zn) и силикагель вводят в состав композиции до полимеризации или конденсации. Другие металлы (Cu, Ag, Pt, Au) или соли этих металлов и серной или соляной к-т, смешивают с уже готовыми размолотыми смолами, перед их переработкой шприцеванием, прессованием или литьем. Из материала изготовляют плоские облицовочные материалы для стен и полов медицинских учреждений. Б. Киселев

70174 П. Способ нанесения покрытий на волокна, пряди и волокнистые материалы. Суонн (Method of coating fibers, threads, and/or filamentary material. Swann Carl C.). Пат. США 2730455, 10.01.56

В способе непрерывного получения стекловолокнита стеклянные нити, волокна, пряди или ровница, непрерывно сматываясь с катушек, попадают в ванну с р-рителем, служащим для удаления замасливателя, и затем в камеру с нагретым газом, где происходит испарение р-рителя и высушивание волокна; высушенные волокна попадают в ванну, содержащую связующее, и затем в камеру, обогреваемую газом, в первом отделении которой происходит высушивание связующего, а во втором — частичное его отверждение. При выходе из ванны излишек связующего из волокон удаляют с помощью отжимного ножа. Пропитанные волокна нарезают на куски определенной длины в спец. приспособлении. Для обеспечения равномерной пропитки отдельных волокон пряди или ровница перед пропиткой проходят около положительно заряженного электрода с потенциалом в 6000—70 000 *в*; благодаря этому отдельные волокна, отталкиваясь друг от друга, разделяются, после чего их опрыскивают через спец. сопло связующим. Волокна затем проходят около отрицательно заряженного электрода и поступают в пропиточную ванну. Для пропитки волокна используют водн. дисперсии полистирола, мономеры или частично полимеризованные производные акриловой к-ты, или р-р ацетата целлюлозы в ацетоне. Стекловолокнит применяют для произ-ва деталей методом литьевого формования. Б. Киселев

70175 П. Получение синтетических пленок. Крукс (Production of artificial films. Crooks Charles Hampden) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2728944, 3.01.56

Аппарат для произ-ва пленок состоит из двух рядом расположенных вальцев, вращающихся в противоположные стороны. Пленку шприцуют вниз в промежуток между вальцами, причем одновременно в этот промежуток подают жидкость для охлаждения пленки. Аппарат имеет приспособления для отбора жидкости с обеих сторон пленки и регулирования кол-ва отбираемой жидкости, а также приспособление для охлаждения жидкости в промежутке между вальцами в виде отсасывающих или охлаждающих трубок, проложенных параллельно оси вальцев по обе стороны пленки. Приведен схематич. чертеж устройства. Е. Хургин

70176 П. Упаковка распылением (Spray packaging) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 733779, 20.07.55

Композиция, применяемая в качестве упаковочного материала, наносимого методом распыления, представляет собой смесь хлорированного поливинилхлорида и нонилового эфира фталевой к-ты, предпочтительно растворенную в бензоле, толуоле, ксилоле, сольвент-нафте или их смесях. Композиция может содержать также минер. масло и пасту из 65% Al-порошка в уайт-спирите. Я. Кантор

70177 П. Способ получения пенополивинилхлорида. Спрейг, Скантлбери (Method of making an expanded or cellular polyvinyl chloride composition. Sprague George R., Scantlebury Frank M.) [B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2737503, 6.03.56

Способ состоит в том, что порошкобразный поливинилхлорид смешивают с пенообразователем, выделяющим N_2 при т-ре прессования, и летучим пластификатором, смесь помещают в форму, прессуют при повышенной т-ре и давлении так, чтобы выделяющийся газ растворялся в полимере, охлаждают, извлекают заготовку из формы и вновь нагревают для вспенивания, причем летучий пластификатор оказывает пластифицирующее действие на полимер при нагревании и затем испаряется. В качестве летучих пластификаторов используют кетоны, смесь ацетона с бензином, или в-ва, способные полимеризоваться при нагревании, напр., метилметакрилат или стирол. Смесь может также содержать обычные пластификаторы, в частности трикрезилфосфат. Напр., смешивают (в вес. ч.): 100 поливинилхлорида, 30 динитрозопентаметилентетрамина, 30 бензина, 70 ацетона, 12 основного силиката Pb, 3 светостабилизатора, 5 стеарата Zn, 5 порошкообразного сополимера бутадиена с акрилонитрилом, 15 салициловой к-ты, 20 полиэфирного пластификатора (из гликоля), 10 трикрезилфосфата и 10 диоктилфталата. Смесь прессуют в цилиндрич. форме диам. 156 *мм* и длиной 1500 *мм* при 150° в течение 40 мин. Форму охлаждают до ~20°, извлекают заготовку и нагревают ее в шкафу 48 час. при 82°. После вспенивания заготовка имеет диам. 325 *мм*, длину 3000 *мм* и уд. в. ~0,07 *г/см*³. А. Жданов

70178 П. Способ склейки (Adhesive bonding method) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 738824, 19.10.55

Клей состоит из хлорированного поливинилхлорида, летучего органич. р-рителя (метилэтилкетона, ацетона, этилацетата или смеси последнего с бензолом), смолы и пластификатора. В качестве смолы используют дамару, канифоль и ее эфиры или продукты конденсации формальдегида с фенолом, крезолом, *n*-октилфенолом, *n-трет*-бутилфенолом, *n*-фенилфенолом или ксиленолом. В качестве пластификатора применяют хлорированный парафин, дибутилфталат, трикрезилфосфат или трихлорэтилфосфат. Б. Киселев

70179 П. Приклеивание подошвы. Брамли, Купер, Вудс (Attaching shoe bottom members to shoes. Bramley A., Cooper I. R., Woods A. D.) [B. B. Chemical Co., Ltd]. Англ. пат. 714691, 1.09.54

В процессе приклеивания подошвы к кожаному или текстильному верху обуви с помощью нитроцеллюлозного клея один из высохших слоев клея смачивают жидкой композицией, состоящей из р-рителя для нитроцеллюлозы, разбавителя и 0,5—15% нитроцеллюлозы. Склеивание производится под прессом, также при нагревании ИК-лучами. Прочность склейки при контакте склеиваемых поверхностей 20 сек. составляет ≥2,8 *кг/см*². В качестве р-рителя рекомендуется ацетон (20—45 объемн. ч.), а в качестве разбавителей — бензол, толуол, ксилол, хлорбензол, трихлорэтилен или этиловый эфир (напр., 55—80 объемн. ч. бал.). Можно также применять смесь метилацетата (или окиси пропилена) с теми же разбавителями, а также с циклогексаном или бензином в соотношении от 90 : 10 до 25 : 75. Другими сочетаниями могут быть этилацетат или метилэтилкетон — толуол или бензол, бутилацетат — бензол или толуол и тетрагидрофуран — бензол, толуол. Для предупреждения появления белесости при высыхании к мягчителю добавляет бутилацетат, заменяя им часть р-рителя. Содержание р-рителя в мягчителе должно составлять 15% от наименьшего кол-ва, при котором не происходит разделения компо-

зиции на две фазы. Кожаную подошву зачищают по краям, наносят на кромку р-р нитроцеллюлозы и высушивают. Нижнюю часть ботинка также смазывают по краю р-ром нитроцеллюлозы и нагревают. На высохшее покрытие наносят р-р 4 вес.% нитроцеллюлозы в смеси ацетона и бензола в объемном соотношении 45 : 55. Заготовки складывают и держат 20 сек. под прессом. Ю. Васильев

70180 П. Синтетические клеи (Synthetic resin adhesives) [Bakelit, Ltd]. Англ. пат. 723884, 16.02.55

Клей для фанеры и других материалов состоит из водн.-щел. продукта конденсации фенола с формальдегидом и растительных дубильных в-в, содержащих флобатанниды. В качестве дубильных в-в используют квебрахо, мимозу, гамбир. Танниды можно вводить в виде твердого в-ва, водн. или водн.-щел. р-ра в кол-ве 10—100 ч. на 100 ч. сухой смолы либо в конце р-ции смолообразования, либо в готовый щел. р-р смолы. В клей можно также вводить параформальдегид или муку из скорлупы кокосового ореха. Б. Киселев

70181 П. Слоистые изделия и их производство (Laminated articles and their manufacture) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Англ. пат. 731181, 1.06.55

Клей для приклейки материалов к эластомерам или термопластичным материалам через промежуточный слой ткани состоит из продукта взаимодействия полиэфира (из адипиновой к-ты и этиленгликоля с OH-числом 50—60) с 1,5-нафтилендиизоцианатом. К продукту взаимодействия добавляют 1,4-бутиленгликоль. Полиэфирная смола может быть модифицирована *п*-фенилендиизоцианатом. Б. Киселев

70182 П. Способ изготовления многослойного пористого листового материала. Ноттебом (Process for the production of multi-layered porous sheet material. Nottebohm C. L.) [Freudenberg Kommandit-Ges. Auf Aktien, Co.]. Англ. пат. 716228, 29.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, 1645 (англ.)]

Покрытый тканью неплотный слой беспорядочно смешанных тонких волокон пропитывают равномерно клеем в виде стабильной пены, способной проникать в волокнистый слой под давлением, и высушивают. Для придания устойчивости волокнам, их поверхность до пропитки обрабатывают небольшим кол-вом аглютинирующего в-ва (каучуковой эмульсией), причем небольшим кол-вом этого в-ва можно также обрабатывать и внутреннюю, прилегающую к волокнам поверхность ткани. В качестве волокон и ткани применяют материалы, описанные в англ. пат. 716178 (РЖХим, 1957, 55807). Я. Кантор

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных в-в* **и рефераты:** методы испытания 69221. Полимеризационные смолы 69809. Эпоксидные смолы 69964. Фенолформальд. смолы 69923. Кремнийорганич. соединения 68913. Пластификаторы 69831. Ионообменные смолы 68533—68535, 69140, 69848. Применение изотопов 69253. Пластмассы для упаковки пищевых продуктов 70557. Техника безопасности 70759, 70761

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

70183. Развитие промышленных лаков за последние десятилетия. Шайбер (Zur Entwicklung der Industrielacke in den letzten Jahrzehnten. Scheiber Joh.), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, 25, № 1, 3—6 (нем.)

70184. Процессы «эмалирования». Дюрхольт (Die «Emaille» — Prozesse. Dürholt Werner), Farbe und Lack, 1957, 63, № 1, 37—40 (нем.)

Описана история появления слов «эмаль», «эмалировка», «эмалировать». Г. Цейтлин

70185. Акриловые смолы и их употребление в качестве сырья для лаков. Зейферт (Über Acrylharze und deren Verwendung als Lackrohstoffe. Seifert Ernst), Farbe und Lack, 1957, 63, № 1, 17—24 (нем.)

Краткий обзор методов получения эфиров метакриловой (I) и акриловой (II) к-т и свойств их полимеров, применяемых в лаках. Свойства и возможности применения рассматриваются для I и II сравнительно. Г. Цейтлин

70186. Эпоксидация и применение эпоксидных смол для покрытий. Часть I. Приготовление эпоксидных соединений. Часть II. Пластификаторы, стабилизаторы и механизм их действия. Часть III. Эпоксидные пластификаторы и стабилизаторы. Часть IV. Эпоксидные смолы, их реакции и применение. Суэрн (Epoxidation and uses of epoxides in coatings. Part I. Preparation of epoxy compounds. Part II. Plasticizers, stabilizers and mechanism of their action. Part III. Epoxy plasticizers and stabilizers. Part IV. Epoxy resins, reactions and uses of epoxides. Swern Daniel), Paint and Varnish Prod., 1956, 46, № 5, 27—31, 97; № 6, 29—36, 99; № 7, 35—38; № 8, 32—36, 96 (англ.)

I. Методы получения эпоксидных соединений, особенно соединений с длинными цепями, применяемых в качестве пластификаторов и стабилизаторов поливинилхлорида, а также методы получения и использования органич. надкислот, имеющие (или могущие иметь) практич. значение.

II. Обсуждаются общие вопросы оценки и назначения различных пластификаторов, их действия и отмечается большой рост их выпуска за последние годы. Рассматриваются назначение, применение и действие разных стабилизаторов для пластиков, преимущественно для поливинилхлорида и его сополимеров.

III. Описано применение и приведена оценка эпоксидных соединений, как пластификаторов и стабилизаторов поливинилхлорида, а также свойства виниловых сополимеров, пластифицированных в размере до 35% эпоксидными эфирами.

IV. Описание получения и применения эпоксидных смол (I), р-ций эпоксидных соединений. I выпускаются с консистенцией вязких жидкостей, или в виде высокоплавких (150°) твердых смол, с мол. в. 300—4000. Немодифицированные I могут взаимодействовать с термореактивными смолами, могут отверждаться с помощью аминов и к-т и могут быть этерифицированы жирными к-тами для произ-ва связующих лакового типа. У отвержденных I имеется сочетание таких свойств, как хорошие гибкость, адгезия, хим. стойкость, диэлектрич. и физ. свойства и низкая усадка. Б. Шемякин

70187. Новое о покрытиях на основе эпоксидных смол. Корфхаге (Neues über Epoxyharz-Anstriche. Korfhage L.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, 3, 186—189 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Сообщение о применении покрытий на основе эпоксидных смол в качестве грунтовочных и покрывных лаков для стиральных, моечных машин, холодильников и в качестве эмалевой краски для полов. Б. Шемякин

70188. Новый лак для пропитки электрообмоток, вращающихся с наивысшей окружной скоростью. Хейнер (Neuer Tränklack für umlaufende Wicklungen mit höchsten Umfangsgeschwindigkeiten. Heiner H.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 5, 116 (нем.)

Разработан новый лак на синтетич. смоле, модифицированной маслом. Подробно описаны свойства лака и его пленки, состав лака не указан. Б. Шемякин

70189. Модифицированные каменноугольные лаки. Искра Е. В., Кокс и химия, 1957, № 3, 47—49

Приведены характеристики модифицированных лаков и установлено, что введение в них кумароновой смолы, альбертоля и эфира гарпиуса не улучшает их свойств, но введение этинолевого, перхлорвинилового и винилиденхлоридного лаков способствует быстрому высыханию, улучшению малярных свойств, позволяет применять их при т-ре —20°, способствует высокой водостойкости, хорошей адгезии и противокоррозионным свойствам; рекомендуется введение 50% этинолевого лака или лака ВХЛ. Модифицированные лаки применимы для окраски как надводных, так и подводных частей судов; они заменяют масляные краски черного цвета, приводя к экономии растительных масел. Б. Шемякин

70190. Современные поливинилацетатные латексы. Ризе (Moderne Polyvinylacetat-Latices — PVA-Latices. Riese W.), Farbe und Lack, 1957, 63, № 1, 24—26 (нем.)

Покрытия из поливинилацетатных латексных красок (I) отличаются светостойкостью, щелоче-жироустойчивостью, не ядовиты, не стареют, быстро сохнут и обладают отличной адгезией. Небольшие добавки нитрита натрия и бензоата натрия предохраняют свинец от коррозии. В I можно вводить как неорганич., так и органич. пигменты. Оптимальное соотношение —1,5 ч. пигмента на 1,0 ч. дисперсии. Описаны методы получения и свойства, пути повышения качества I. Г. Цейтлин

70191. Новые красочные составы. Сагалович И., Строитель, 1957, № 3, 3—4

Для строительных работ предложены масляно-известково-пастовые составы, позволяющие получать значительную экономию олифы, белил и густотертых красок. 100 *кг* состава приготавливают из 12—15 *кг* олифы оксоль, 35—40 *кг* густотертых белил, 5—7 *кг* густотертых красок, 25 *кг* известкового теста, 12 *кг* меловой пасты, 2,5—3 *кг* скипидара и 2,5 *кг* сиккатива. Материалы тщательно перемешивают, выдерживают одни сутки и пропускают через жерновую краскотерку. Соотношение между белилами и красками определяется требуемым цветом. Консистенция, вязкость, водостойкость и эластичность составов подобны обычным масляным краскам, но через 4—5 суток загустевают и требуют добавления олифы и повторения перетира. Наносятся механически или вручную, высыхают при 20° в течение 28—30 час. Покрытия равномерны по толщине, матовые или полуматовые, не имеют морщин и пузырьков. Б. Шемякин

70192. Льняное масло в строительной окраске. Эльм (L'huile de lin dans le bâtiment. Helme J.-P.), Trav. peint., 1957, 12, № 1, 4—8. Discuss., 8—9 (франц.) См. также РЖХим, 1957, 28663.

70193. Мягкие смолы и пластификаторы. Киттель (Weichharze und Weichmacher. Kittel H.), Dtsch. Farben-Z., 1956, 10, № 2, 46—47 (нем.)

Известные сведения о мягких смолах и пластификаторах. Г. Цейтлин

70194. Трикрезилфосфат. Тиниус (Das Trikresylphosphat. Thinius Kurt), Dtsch. Farben-Z., 1956, 10, № 9, 327—334 (нем.)

Обзор областей применения трикрезилфосфата (I). Для снижения токсичности (для общеупотребительных изделий) рекомендуется удаление из I *о*-изомера. Отмечается, что достижение оптимальной морозостойкости возможно лишь при комбинации ТКФ с нежелатинирующими пластификаторами. Благодаря хорошей перетираемости пигментов на I, он успешно применяется в эмалях на хлор- и перхлорвиниловых смолах в кол-ве 40% (на смолу), а также в лаках на хлоркаучуке, в эмульсионных красках на поливинилацетате, с поликарилатами и др. Отмечается, что ТКФ парализует стабилизующее действие Pb-содержащих соединений в ПХВ — покрытиях. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 32603. К. Беляева

70195. О защитных покрытиях против ржавчины. Этерен-Панхёйзер (Ausführung von Rostschutzanstrichen. Oeteren-Panhäuser K. A. van), Dtsch. Farben-Z., 1956, 10, № 10, 372—374 (нем.)

Общие вопросы защиты против ржавчины и окраски железных и стальных конструкций. Б. Шемякин

70196. Окраска древесины распылением и сушка лакового покрытия (с точки зрения вопросов вентиляции и теплотехники). Фессель (Spritzen und Trocknen von Holzlacken; Luft- und wärmetechnische Betrachtungen. Fessel F.), Allgem. Wärmetechnik, 1956, 7, № 8, 166—172 (нем.)

Приведены основные требования по сантехнике и технологии, предъявляемые к вентиляционным установкам в цехах для окраски методом распыления. Указаны места подачи свежего воздуха в помещения и т-ры его нагрева в зависимости от принятых скоростей в рабочих зонах. Обоснована необходимость увлажнения воздуха в кабине для предупреждения влагоотдачи древесиной в процессе ее окраски. Рекомендованы нормы скоростей отсасывания воздуха в зоне распыления, в окнах кабины и у рабочего места. Дан пример экономич. расчета целесообразности частичного возврата отсасываемого воздуха в кабину и указана предельная взрывобезопасная конц-ия паров р-рителя в воздухе. Приведен схематич. чертеж помещения для окраски ж.-д. вагонов с распределением воздушных потоков. Н. Гарденин

70197. Покрытия из пластмасс по металлу. Вертмюллер (Kunststoffüberzüge auf Metallen. Werthmüller L.), Techn. Rundschau, 1956, 48, № 24, 2—3, 5, 7 (нем.)

Дано краткое описание аппаратуры и техники нанесения на металлич. поверхности покрытий из высокополимеров методом газопламенного напыления и спекания в псевдоожиженном слое. Приведены характеристики и условия нанесения покрытий из полиэтилена и смесей его с полиизобутиленом (5 типов), полиакрилата, полиамидов, эпоксидных смол, политрифтормонохлорэтилена, полиуретанов, полистирола, сополимера акрилнитрила и стирола, битумов. Л. Песин

70198. Применение аэрозольной техники в лакокрасочной промышленности. Гофман (Die Anwendung der Aerosoltechnik in der Lackindustrie. Hoffmann Bernd), Farbe und Lack, 1957, 63, № 1, 13—17 (нем.) Обзор.

70199. Новые внутренние покрытия. Тейс (How new internal coatings are proving their worth. Theis William T.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 41, 151—153 (англ.)

Успешным оказался опыт эксплуатации на нефтепромыслах водопроводных труб с внутренним покрытием из эпоксидных смол воздушной сушки с аминами в качестве отвердителей. После года работы покрытия во всех без исключения проверенных трубах оказались в хорошем состоянии (пленки оставались гибкими и были прочно связаны со стенками труб). Л. Песин

70200. Лакирование зеркал. Кемпф (Das Lackieren von Spiegeln. Kempf Robert), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, 25, № 1, 17—21 (нем.)

Защитная лаковая пленка на серебряном зеркальном слое (имеющем толщину 0,0001—0,0015 *мм*) не должна содержать в-в, химически действующих на зеркальный слой, должна быть беспористой и стойкой к воздействию внешней среды. Описаны методы лакирования (кистью, распылением, лакировочными валками). Н. Гарденин

70201. Применение растворителей. Гиллис (Solve that problem with solvents. Gillies D. J.), Canad.

Paint and Varnish Mag., 1956, **30**, № 6, 24, 52, 56—57 (англ.)

При лакировке дерева быстросохнущими нитролаками в сухом и жарком помещении на поверхности покрытия образуется корка, под которой остается жидкий лак, проникающий в поры дерева и вытесняющий имеющийся в них воздух. Последний проходит через пленку и образует на ней мельчайшую сыпь. При лакировке во влажном помещении может произойти побеление пленки. Оба дефекта устраняются добавкой к лаку медленно испаряющихся р-рителей, напр. диизобутилкетона или его смеси с ксилолом. При нанесении алкидно-меламинных эмалей горячей сушки при повышенном давлении очень толстым слоем или во влажной атмосфере наблюдается плохой розлив и сморщивание пленки. Это устраняется введением 5% диизобутилкарбинола. К. Беляева

70202. Новые декоративные покрытия. Беррелл (A survey of novelty finishes. Burrell Harry), Organ Finish., 1956, **17**, № 1, 16-23; № 3, 12-14 (англ.)

Покрытия, имеющие вид перламутра (I), содержат мельчайшие частицы перламутрового слоя устричных раковин или кристаллы гуанина из чешуи серебристых рыб в лаковом р-рителе или пластификаторе. В качестве добавок в I вводят пленкообразователи: нитро-, этил-, ацетилцеллюлозу, виниловые смолы, полиметилметакрилат. Искусств. I содержат соли: $HgCl_2$, PbJ_2, $Pb_3(PO_4)_2$, BaS_2O_3, BiOCl, ZnOCl, Zn. I наносят окунанием. Их применение ограничивается мелкими предметами, главным образом декоративными. Покрытия, имитирующие полированный металл, можно получить, пользуясь чешуйчатым ультрадисперсным Al-пигментом, введенным в масляно-смоляные лаки на основе кумароновых, фенольных, силиконовых смол, смол, полученных из производных канифоли, нефтяных продуктов, жирных алкидов с Co-сиккативом. Многоцветные покрытия получают из смеси водонерастворимого лака, эмали или краски с водой, содержащей стабилизатор (метилцеллюлозу или поливиниловый спирт), нанося смесь распылением. Описано также получение покрытий, подобных поверхностям ворсистых тканей, плюша, вельвета, войлока, путем приклеивания к поверхности (бумаги, металла, стекла, пластиков) очесов, т. е. коротких натуральных или синтетич. волокон различных тканей. Эти покрытия рекомендуют для декоративных целей, защиты поверхности от истирания и заглушения звука. Б. Брейтман

70203. Отделка поверхности пленки нитролаков и полиэфирных лаков в деревообрабатывающей промышленности.— (Die Oberflächenbearbeitung der Nitro- und Polyesterlacke in der holzverarbeitenden Industrie.—), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, **25**, № 1, 22—23 (нем.)

70204. Окраска трубопроводов. Брадфорд (Soon you may be spraying or painting coatings on pipe lines. Bradford Robert), Petrol. Engr, 1956, **28**, № 7, D19—D20 (англ.)

Отмечается успешное применение для защиты от коррозии наружных и внутренних поверхностей труб и цистерн покрытия на основе смеси каменноугольного пека и эпоксидной смолы, отверждаемой аминами. Указанное покрытие обладает хорошей адгезией, стойкостью к 10%-ному р-ру NaOH, 10%-ному HCl и H_2S к колебанию т-р в пределах +240 и —25° и выдерживает прямой контакт с ксилолом в течение 36 час. без изменений. К. Беляева

70205. Поведение лаков горячей сушки в печах с конвекционным и радиационным обогревом. Биле, Клингнер (Das Verhalten von Einbrennlacken im Konvektions- und Strahlungsöfen. Biele M., Klingner H. J.), Fertigungstechnik, 1956, **6**, № 12, 560—562 (нем.)

Изложены методы сушки лаков. Отмечено преимущество сушки лаков ИК-лучами 2,5—8 μ по сравнению с лучами 0,6—2 μ. Н. Гарденин

70206. Проблемы применения хромовой и цинковой зеленей, содержащих наполнители. Гёб (Probleme bei verschnittenen Chrom- und Zinkgrünen. Goeb August), Farbe und Lack, 1957, **63**, № 2, 76 (нем.)

Хромовая и цинковая зелени, в зависимости от условий произ-ва, обладают непостоянной укрывистостью, что не дает уверенности в качестве краски без надлежащего испытания. Н. Гарденин

70207. Об идентификации и анализе смол на основе поливинилацеталей. Цамбрини (Note sul riconoscimento e conferma di resine a base di polivinilacetale. Zambrini Anna Maria), Pitture e vernici, 1957, **13**, № 1, 51—54 (итал.)

Описаны методы определения числа омыления, содержания Cl, N, S и P, растворимости и запаха в поливинилацеталях (I), а также способ распознавания I в лаковых композициях с помощью цветной р-ции (реактив: 10 вес. ч. 50%-ной CH_3COOH и 5 вес. ч. р-ра KJ, приготовленного из 1 вес. ч. KJ, 0,9 вес. ч. J_2 и 40 вес. ч. воды, содержащей 2 вес. ч. глицерина), дающей специфич. окрашивание с I разного типа: при содержании $\leqslant 3\%$ поливинилацетатных звеньев и $\leqslant 15\%$ звеньев поливинилового спирта (II) — желтое окрашивание, 15—28% II — зеленое окрашивание, 28—40% II — синезеленое окрашивание и при содержании II > 40% — синее окрашивание. Л. Песин

70208. Новое в области механических испытаний материалов [в частности красок]. Джоблинг (Recent developments in the mechanical testing of materials. Jobling A.), Paint Technol., 1955, **19**, № 214, 228 (англ.)

70209. Современные методы определения укрывистости белых красок. Мунк (Über den derzeitigen Stand der Bestimmung des Deckvermögens von Weißfarben. Munk Franz), Dtsch. Farben-Z., 1957, **11**, № 1, 13—16 (нем.)

Описаны два метода («ASTM» и Mitton'a) определения укрывистости белых красок, основанные на фотометрич. измерениях. Н. Гарденин

70210. О количественном соотношении частиц различных размеров в пигментах. Гёб (Über die Korngrößen-Verteilung von Pigmenten. Goeb A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel., 1956, **58**, № 12, 1070-1073 (нем.)

Рекомендовано определять характер дисперсности пигмента скоростью оседания его зерен в жидкой среде и описаны седиментационные весы для этих определений. Приведены микрофотография распределения зерен в различных пигментах, кривые скорости их оседания и диаграммы количеств. соотношения различных размеров. Н. Гарденин

70211. Сравнительное атмосферное и ускоренное искусственное испытание старения некоторых белых нитроэмалей и эмалей на синтетических смолах на приборе ASSER и везерометре ATLAS. Герет (Vergleichende Wetterprüfung und Schnellbewitterungsprüfung im ASSER-Gerät und ATLAS Weather-O-Meter an einigen handelsüblichen Kunstharz- und Nitro-Weißenmaillen. Geret H.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1956, **22**, № 3, 97—101 (нем.)

В результате испытания 13 образцов белых нитроэмалей и 15 эмалей на основе синтетич. смол промышленного выпуска в условиях: а) естественной экспозиции и б) ускоренного старения на двух приборах искусств. климата с последующим определением внешнего вида установлено отсутствие в большинстве случаев достаточно точного соответствия между данными естественной и искусств. экспозиции. Приборы искусств. климата дают достаточно надежные результаты только при серийном контроле лаковой продукции оди-

накового типа. Наиболее надежную картину старения при естественной экспозиции дает измерение падения эластичности на приборе Эриксена. Л. Песин

70212. **Микроскопические методы исследования дефектов поверхности мебели.** **Плат** (Mikroskopische Methoden zur Untersuchung von Oberflächenschäden an Möbeln. Plath Lore), Mikroskopie, 1956, **11**, № 5-6, 155—162 (нем.; рез. англ.)

Для исследования причин дефектов лакированной поверхности микроскопич. методы незаменимы. Соответствующие методы окрашивания микросрезов усиливают контрастность окраски различных перерабатываемых материалов и значительно облегчают отыскание источника ошибок. Приведены примеры и микрофото, иллюстрирующие обнаружение недостатков поверхности, которые лучше воспроизводятся при помощи техники контрастирующей черно-белой окраски или еще лучше — путем цветного репродуцирования. Б. Шемякин

70213. **Поведение покрытий с различными белыми пигментами в пяти различных климатических условиях.** **Герет** (Versuche über das Verhalten von Anstrichen mit verschiedenen Weißpigmenten an fünf klimatisch verschiedenen Standorten. Geret H.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1956, **22**, № 3, 102—104 (нем.)

Проверялась атмосферостойкость белых покрытий на основе TiO_2 (рутил) и двух типов связующих: алкидных смолах 50%-ной жирности (на к-тах льняного масла) и штандолях. Экспозиция производилась в условиях высокогорного, морского, индустриального, жаркого и средней полосы климатов. После 4 лет наблюдения установлено, что покрытия штандолевыми красками обладают большей атмосферостойкостью по сравнению с алкидными эмалями. Оптимальной пигментной частью является смесь TiO_2 (рутил) с окисью сурьмы и ZnO при содержании пигмента 20% (в расчете на сухое связующее). Наибольшая стойкость к плесени наблюдалась у покрытий, содержащих одну ZnO, обладающую, очевидно, фунгицидными свойствами. Отмечается, что наиболее жесткими условиями испытаний являются климаты: индустриальный, жаркий и средней полосы, наиболее мягкими — высокогорный. Проводимые параллельно ускоренные испытания в везерометрах не дали совпадения с результатами натурных испытаний. Необходимо тщательно выбирать циклы с одновременным испытанием эталонного покрытия, срок службы которого в атмосфере известен. Для определения начала разрушения покрытия рекомендуется производить периодич. замеры эластичности по Эриксену. К. Беляева

70214. **Диэлектрические свойства электроизоляционных лаков.** **Потхофф, Вес** (Dielektrische Eigenschaften von Isolierlacken. Potthoff Karl, Vees Roland), Elektrotechn. Z., 1956, **A77**, № 3, 65—69 (нем.)

Изучалось тепловое старение покрытий по графитированным проводам различными электроизоляционными лаками с целью подразделения их по признаку стабильности при 120, 130 и 155° на 3 группы. Отмечается возможность получения ориентировочных данных по стабильности при определении потери в весе, однако окончательное суждение о поведении покрытий электроизоляционными лаками должно быть сделано по tg угла потерь и диэлектрич. постоянной. Приведены кривые зависимости указанных показателей от т-ры и времени выдержки для силиконовых, винилфлексовых, фенолформальдегидных и полиуретановых лаков. К. Беляева

70215. **Смывки для удаления старых лакокрасочных покрытий.** **Воробьёв А.**, Автомоб. транспорт, 1957, № 1, 22

Для увеличения эффективности смывок марок СД (обычная), СД (спец.) и АФТ-1 предлагается, особенно при удалении многослойных, масляных, глифталевых и перхлорвиниловых покрытий, а также лака № 170, добавлять в них незначительное кол-во органич. и неорганич. к-т. Наилучшие результаты получены с фосфорной к-той (уд. в. 1,7). Рецептуры новых смывок: 1) смывка С-77 состоит из 1000 *мл* смывки СД, 15 *мл* фосфорной к-ты, 30 *г* этилцеллюлозы, 5 *г* парафина; 2) смывка на базе АФТ-1: 1000 *мл* смывки АФТ-1 и 15 *мл* фосфорной к-ты. При пользовании смывками 1 и 2 время, затрачиваемое на снятие краски, в 4—5 раз меньше, чем при пользовании уже известными смывками. Г. Цейтлин

70216. **О международном стандарте на типографские и офсетные краски для трех- и четырехцветной печати.** **Гросс** (International ink standards? A report from Stresa on standards for three- and four — colour letterpress and offset. Gross Karl), Process, 1956, **63**, № 754, 380—383 (англ.)

Сравниваются стандарты на печатные краски, принятые в Англии со стандартами других стран. Б. Шемякин

70217. **Изыскание средств повышения закрепления термокрасок на оттисках.** **Мултановская Н. С.**, Сб. науч. работ Всес. н.-и. ин-та полигр. пром-сти и техн., 1956, вып. 7, 103—119

Термокраски для глубокой печати на основе монтан-воска и парафина (при содержании последнего 30—35%) недостаточно прочно закрепляются на оттисках. Уменьшение содержания парафина до 20% несколько увеличивает вязкость коричневых, синих и зеленых красок (вязкость черных красок падает в связи с уменьшением содержания сажи), закрепление красок на оттисках несколько улучшается, хотя полное закрепление происходит только через 16—123 дня. Поэтому термокраски рекомендуют только для массовых изданий (журналы, плакаты). Сплавление монтан-воска со свинцовым глетом для повышения твердости пленки, сплавление парафина с церезином, замена парафина церезином, окисленным парафином, каменноугольным парафином, стеарином и стеаратом Pb, добавки смол (канифоли, смол на основе триэтаноламина и гексаметилолмеламина и др.), водн. р-ров поливинилового спирта, карбоксиметилцеллюлозы, восков (монтан-воск отбеленный марки «А» и «Б», искусств. воск, реланит (гидрогенизированное касторовое масло), обессмоленный и отбеленный темнобурый и светлый монтан-воски и др.), окисленного скипидара не улучшают закрепления красок на оттисках. Б. Брейтман

70218 П. **Алкидные смолы, модифицированные лецитином.** **Ангер** (Lecithin modified alkyd varnishes. Unger Maynard B.) [The Sherwin-Williams Co.]. Пат. США 2738337, 13.03.56

Метод улучшения смачивания пигментов при перетире на алкидных смолах (I), а также устранения загустевания тертых красок, в особенности на желтом кроне, состоит во введении в I в процессе синтеза при т-ре 204—260° (перед началом охлаждения перед заливкой р-рителя) 0,5—5% (в расчете на I) соевого лецитина. I в данном случае могут быть изготовлены на различных многоатомных спиртах и многоосновных к-тах и модифицированы как свободными жирными к-тами, так и различными маслами. Оптимальная жирность I равна 50—85%. Часть многоатомного спирта при синтезе I может быть заменена соответствующим кол-вом амина канифоли, полученной при замене карбоксила абиетиновой к-ты метиламинной группой. Пример: 344 ч. соевого масла, переэтирифицируют 33 ч. пентаэритрита в присутствии PbO при т-ре 230°

в течение 45 мин., после чего вводят 120 ч. фталевого ангидрида и 100 ч. амина канифоли. Реакционную массу выдерживают при 227° в течение 1 часа, после чего т-ру поднимают до 274°, пропускают ток CO_2 и выдерживают 1 час. Затем добавляют 6 ч. лецитина, тщательно распределяют его в горячей основе и через 5—10 мин. заливают уайт-спирит (до содержания 90% сухого остатка). К. Беляева

70219 П. Водонепроницаемый состав. Колвин, Креймер (Waterproofing composition. Colvin Wiblur Fay, Cramer Solomon L.). Пат. США 2742372, 17.04.56

Способ получения состава (I), наносимого на крыши и стены с целью предупреждения просачивания воды, заключается в расплавлении 50 вес.% асфальта (т. пл. 85—99°) и введении в него при т-ре 120—260° и перемешивании 5% SiO_2. По охлаждении I заливается 20% керосина и 25% смеси льняного масла, скипидара и белого креозота. В зависимости от консистенции, I наносится кистью или шпателем. К. Беляева

70220 П. Производство титановых пигментов. Уэрнер (Production of titanium pigments. Werner Alfred J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2737460, 6.03.56

Метод улучшения качества рутильной TiO_2 путем сухого размола на струйной мельнице с добавками 0,005—0,5% (на TiO_2) триэтаноламина (I) и 0,05—5% аэрогеля (II). При этом получается повышение степени дисперсности, интенсивности, кроющей способности пигмента, уменьшение оседания его в красках, а также улучшение светостойкости и блеска покрытий. Метод рассчитан на TiO_2, полученную окислением TiO_4, но может применяться также для TiO_2, полученной гидролизом сернокислого Ti. Для более равномерного смачивания, I может вводиться в виде водн. р-ра и должен содержать не $>20\%$ примесей ди- и моноэтаноламинов, так как они ухудшают цвет пигмента. II обеспечивает не только улучшение диспергирования, но и уменьшает разрушение внутренней поверхности корпуса мельницы. В качестве II могут применяться силико- и алюмогели с уд. поверхностью не < 500 *м²/г*. К. Беляева

70221 П. Лакокрасочные материалы, содержащие хлорированные углеводороды. Роджерс (Organic halogen compound — containing coating composition. Rogers Edmund) [The Engine Parts Manufacturing Co.]. Пат. США 2739953, 27.03.56

Патентуются аэрозольные составы, содержащие Фреон 12 (CCl_2F_2) и Фреон 11 (CCl_3F). Эмаль на основе полиметилметакрилата в р-ре ксилола (с сухим остатком ~20%) содержит смесь (50 : 50) Фреонов 12 и 11 в кол-ве 1 : 1 (к эмали) и 2—10 объемн.% CCl_4. К. Беляева

70222 П. Процесс получения термически полимеризованных высыхающих масел с ускорителем — полиэтиленовым воском. Гирхарт, Краули (Process of heat bodying drying oils with polyethylene wax as a bodying agent. Gearhart William M., Crowley James D.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2739975, 27.03.56

Патентуется метод ускорения термич. полимеризации высыхающих масел типа льняного, путем введения 1% полиэтиленового воска (I) с мол. в. 1000—5000. При проведении процесса при 288°, 1% I дает нарастание вязкости за 1 час 40 мин., идентичное возрастанию вязкости у масла с 1% антрахинона при 2 час. 15 мин. и у масла без добавок при 6 час. выдержке. Помимо этого, I обеспечивает получение масла с тиксотропными свойствами, не образующего пленок на поверхности, при хранении даже в открытом сосуде, и дающего покрытия, быстрее восстанавливающие прозрачность после побеления от пребывания в воде. К. Беляева

70223 П. Способ отверждения синтетических смол, отверждающихся с помощью кислот (Procédé pour le durcissement de mat iéres artificielles durcissables par des acides) [Cassella Farbwerke Mainkur]. Франц. пат. 1066730, 9.06.54

В качестве ускорителей отверждения синтетич. смол применяют соединения, содержащие галоидметиленовые группы, атом галоида которых подвижен под влиянием других отрицательных заместителей, напр., NH_4-соль пентахлортриметилентрисульфона, фенилхлорацетата Na, α,α'-дихлор- или дибромадипинат Na. Напр., дерево покрывают лаком из 100 ч. предварительно конденсированной диметилолмочевины и 2,5 ч. фенилхлорацетата Na в водн. р-ре; лак через несколько суток образует твердое водостойкое покрытие. При обычной т-ре ускоритель действует медленно, но при 80—100° — быстро. М. Альбам

70224 П. Составы для окраски или пропитки днищ судов, подводных сооружений и т. п. Любке (Anstrich- und Imprägniermittel für Schiffsböden, Unterwasserbauten u. dgl. Lübke Alfred) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 937368, 5.01.56

Составы (I) служат для торможения процесса обрастания растительными или животными организмами подводных поверхностей. I содержат выделяющиеся при очистке α,α-*бис*-(*п*-хлорфенил-) β,β,β-трихлорэтана (ДДТ) маслянистые остатки, к которым можно также добавить смачивающие и склеивающие в-ва и (или) эмульгаторы и (или) другие защитные в-ва, пигменты или красители. В большинстве случаев I вводят в лаки или краски, напр., на базе фенолформальдегидных, кумароновых и глифталевых смол в кол-ве 10—30%, для нанесения в качестве верхнего слоя при окраске защищаемых деталей. Можно также пропитывать материал для подводн. сооружений р-ром или суспензией I, напр., в минер. масле. М. Альбам

70225 П. Этилцеллюлоза и композиции на ее основе. Асафф, Донелсон (Ethyl cellulose and resinous composition. Asaff Annis G., Donelson William W.) [Callaghan Hession Corp.]. Канадск. пат. 517543, 18.10.55

Шпаклевочная масса содержит этилцеллюлозу и растворимый в спирте пластифицирующий состав, получаемый из канифоли и пластификатора. В качестве р-рителя применяют смесь 60—90 вес.% низкокипящего алифатич. спирта (этилового, пропилового или изопропилового) и 10—40 вес.% ароматич. углеводорода (бензола, толуола или ксилола). Р-ритель также содержит 5—10 вес.% воды; последняя несколько снижает растворяющее действие спирта по отношению к этилцеллюлозе, но не вызывает ее осаждения, и улучшает нанесение массы. В частности, р-ритель для шпаклевки состоит из 30% ароматич. углеводорода и 70% спирта и содержит 2—6 вес.% воды, сверх имеющейся в спирте. Во всех случаях количество воды указано в весовых процентах от готовой массы. А. Жданов

70226 П. Метод покрытия изделий. Борушко (Method for coating objects. Borushko Michael J.). Пат. США 2728686, 27.12.55

Метод нанесения на изделие пленкоподобного покрытия, образующегося из жидкой основы (I) покрывного состава, содержащего летучий р-ритель (II) и диспергированное в нем пленкообразующее в-во. Метод состоит из следующих операций: а) очистка изделий в парах II, образующихся над жидким II, подогретым до т-ры, близкой к кипению; при этом изделия подогреваются до той же т-ры; б) немедленное погружение изделий в I на время, достаточное для смачивания поверхности; в) удаление изделий из I и г) сушка вследствие испарения II за счет тепла, сохранившегося в изделии. М. Гольдберг

70227 П. Метод удаления краски и применяемый состав. Вайталис (Paint removing process and composition. Vitalis Emil A.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2721848, 25.10.55

Смывка для удаления высохшей краски с различных поверхностей (дерево, металл, кирпич, штукатурка, шерстяные, хлопчатобумажные, вискозные и найлоновые ткани, сети, а также различное оборудование, применяемое при изготовлении лакокрасочных покрытий) содержит (в вес.%): 50—98 летучих углеводородов, кипящих < 260°, 42—50 растворенных в них продуктов конденсации окиси этилена и гуанидинового производного (I) карбаминовой к-ты, содержащего при N алифатич. радикалы с 4—18 атомами С (или смеси 50—70 I, 50—30 алифатич. амина I). Полученный продукт конденсации содержит окись этилена в пределах 1—25 молей на каждый моль амина карбамата или карбаматной соли. М. Ваньян

70228 П. Дезактиваторы красок. Арнолд (Paint killer. Arnold Orlan M.) [Ajem Lab., Inc.]. Пат. США 2739903, 27.03.56

В воду, циркулирующую в гидрофильтрах распылительных кабин для улавливания красочного тумана, вводят в-ва (I), роль которых состоит в образовании поверхностной пленки вокруг отдельных частиц краски, которая исключает их слипание и последующее оседание плотной массой на дно ванны гидрофильтра. В качестве I, названных дезактиваторами, рекомендуют анионактивные и неионогенные поверхностноактивные в-ва, а именно: $Na_3R_5(P_3O_{10})_2$ (где R — 2-этилгексиловый, октиловый-2, изооктиловый, *н*-бутиловый, изоамиловый, 1-гептиловый и каприловый радикалы) и триполифосфаты $Na_4KP_3O_{10}$, $Na_3K_2P_3O_{10}$, $Na_5P_3O_{10}$, в смеси с минер. маслами и антивспенивающими добавками. Введение небольших кол-в I эффективно для всех видов лакокрасочных материалов, обеспечивает их флотацию и возможность легкого удаления с поверхности воды. К. Беляева

70229 П. Переводная диэлектрическая краска на электропроводной бумаге. Клайн, Роддин (Auf elektrisch leitende Papiere (Bildübertragungsformulare) übertragbare dielektrische Farbe. Kline Bernard Leh, Roddin Daniel Patrick) [International Standard Electric Corp.]. Пат. ФРГ 943831, 21.06.56

Патентуется состав переводной диэлектрич. краски на электропроводной бумаге, получаемый сплавлением (в вес. ч.): 19—21 стеариновой к-ты (I), 9—11 карнаубского воска (II), 11—13 минер. масла (III) и 14—16 пигмента; особенно рекомендуется состав из 20 дважды отпрессованной I, 10 II (степень очистки 3), 12 III и 15 вес. ч. ZnS или $PbCrO_4$. Ю. Вендельштейн

См. также: Макромолекулярная химия (симпозиум) 69027. Синтетич. смолы: алкидные 70167; полиэфирные 70145; из замещенных фенолов 70163, термореактивные полистирольные 70157, ненасыщенные полиэфирные 70095. Конденсация фенола с CH_2O 69075. Ацилоксизамещенные глицидные полиэфиры 69843. Красители для эмалей 69473. Фунгицидные краски 69935. Краски для кожи 70582. Антикоррозионные краски 70615—70617. Применение TiO_2 69281. Техника безопасности в пром-сти лаков 70762. Рецептура эмульсионных лаков 68552.

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хаванская*

70230. О быстром определении «твердости» древесины при помощи прибора Цейдлера. Зандерман, Шварц (Über die Schnellbestimmung der «Härte» von Hölzern mit dem Schaukelhärteprüfer. Sandermann Wilhelm, Schwarz Eckhard), Holzforschung, 1956, **10**, № 2, 48—50 (нем.; рез. англ.)

Для определения твердости древесины предлагается измерительный прибор Цейдлера (Fette u. Seifen, 1950, **52**, 219—225), применяемый в лакокрасочной и бумажной пром-сти. При испытании древесины разных сортов получены воспроизводимые результаты. Определение этим прибором проще и быстрее, чем по Бринеллю. Измерения производили перпендикулярно направлению волокон. Н. Рудакова

70231. Влияние влажности на некоторые физические свойства древесины и изделий из нее. Нараянамурти, Матхур (The influence of psychrometric conditions on some physical properties of wood and composite wood. Narayanamurti D., Mathur R. P.), Appl. Scient. Res., 1955, **A5**, № 2-3, 81—107 (англ.)

Сведения о влиянии изменения т-ры и влажности на гигроскопичность, усушку, набухание, сопротивление сжатию, модуль упругости, сопротивление разрыву и ряд других физ. свойств древесины лиственных и хвойных пород, произрастающих в Индии (*Dysoxylum malabaricum, Tectona grandis, Canarium strictum, Cedrela toona, Machilus macrantha* и *Picea morinda*), и изготовленной из древесины фанеры. Большую часть измерений проводили при разных относительных влажностях в температурных пределах от 0 до 60°. Н. Рудакова

70232. Исследование толщины и плотности коры шести древесных пород, используемых в целлюлозном производстве. Хейл (Thickness and density of bark Trends of variation for six pulpwood species. Hale J. D.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 13, 113—117 (англ.)

Исследована зависимость между толщиной, весом коры и ее внутренним диаметром на различной высоте стволов и ветвей у канадской пихты, черной и серебристой ели, осины, сосны и белой березы. Л. Михеева

70233. Определение зависимости между объемом коры и теплотворной способностью. Милликин (Determination of bark volumes and fuel properties. Millikin D. E.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 13, 106—108 (англ.)

Результаты проведенных по тщательно разработанной программе определений веса и плотности коры, ее хим. состава и теплотворной способности хвойных, и отчасти лиственных пород сведены в таблицу. Г. Брахман

70234. Некоторые химические свойства альфа-целлюлозы Канадской пихты. Снайдер, Таймелл (Some chemical properties of balsam fir alpha-cellulose. Snyder J. L., Timell T. E.), Indian Pulp and Paper, 1956, **10**, № 9, 435—439 (англ.)

Фракционированной экстракцией 17,5%-ным р-ром NaOH древесины, обработанной ClO_2, не было достигнуто полного отделения целлюлозы (Ц) от гемицеллюлоз. Аналогичные результаты были получены при фракционированном осаждении нитрованной древесины, а также при применении указанных методов к искусств. смеси Ц рами и маннана пальмового ореха и их нитратов, что говорит о недостаточности данных методов разделения для решения вопроса о существовании хим. связей между Ц и гемицеллюлозами. В. Высотская

70235. Присутствие азота в лигнине джута. Чаттерджи (Nitrogenous contamination of jute lignin. Chatterjee H.), Sci. and Culture, 1955, **21**, № 5, 268—269 (англ.)

Волокна джута (Д) содержали до 0,2% N в виде азотистых в-в. 70% N терялось при кипячении волокон с 2%-ным р-ром едкой щелочи в течение 4 час.; ~ 10% было найдено в виде NH_3 при отгонке с паром щел. экстракта. Все препараты лигнина (Л) — изолированные 72%-ной H_2SO_4 из Д обезжиренного, последовательно обработанного горячей водой и разбавленными NaOH и HCl, обработанного 10%-ным NaOH, и препараты щел. Л — содержали N. Отношение N лигнина (0,06—0,09% от веса Д) к N исходного волокна (0,17—0,26%) было постоянным (~ 1/3). При жестком кислотном гидролизе содержание N в Л значительно уменьшалось. М. Чочиева

70236. **Эфирные группы лигнина. Смит** (Ester groups in lignin. Smith D. C. C.), Nature, 1955, **176**, № 4475, 267—268 (англ.)

В природном лигнине (Л) сахарного тростника установлено присутствие замещ. эфирных групп *n*-оксикоричной к-ты. Максимум спектрального поглощения Л в н. NaOH в течение 4 час. смещается с 355 до 330 *мμ*; в последующий период следует смещение двух максимумов при 300 и 330 *мμ* в один максимум при 290 *мμ*. В конце первого периода превращения из р-ра экстракцией эфиром выделена *n*-оксикоричная к-та и обнаружены небольшие кол-ва *n*-оксибензойной к-ты, ванилиновой, сиреневой и феруловой к-т. УФ- и ИК-спектры поглощения Л пшеничной соломы, каштана, Дугласовой пихты подтверждают наличие в Л эфирных групп. Л. Михеева

70237. **Строение гемицеллюлоз пшеничной соломы. Аспиналл, Мик** (The constitution of a wheatstraw hemicellulose. Aspinall G. O., Meek Eric G.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3830—3834 (англ.)

Для предотвращения разложения полисахаридов (П) в процессе хлоритной делигнификации авторы экстрагировали гемицеллюлозу (Г) из пшеничной соломы щелочью, непосредственно после обработки смесью бензола и метанола. В результате гидролиза П, содержащего ~3% остатков уроновой к-ты, получены ксилоза (I) и арабиноза (II) в отношении 11 : 1. Ксилан превращен в полностью метилированное производное, при гидролизе которого найдены метилированные сахара: 2,3,5-три-О-метил-L-II, 2,3,4-три-О-метил-D-I, 2,3-ди-О-метил-D-I и 2-О-метил-D-I (в примерном отношении 3 : 1 : 41 : 4) и небольшое кол-во 3-О-метил-D-I. Выделены 2,3,4-три-О-метил-D-глюкуроновая к-та и кислая фракция, содержащая тетра-О-метил-альдобиуроновую к-ту (III). Восстановление производного метилового эфира метилглюкозида $LiAlH_4$ и последующий гидролиз привели к образованию 2,3,4-три-О-метилглюкозы и 3-О-метил-I. Дальнейшее метилирование восстановленной кислотной фракции и гидролиз дали 2,3,4,6-тетра-О-метилглюкозу и 3,4-ди-О-метил-I вместе с меньшим кол-вом 2,3,4-три- и моно-О-метил-I. Следовательно, упомянутая III является 3-О-метил-2-О-(2,3,4-три-О-метилглюкуронозил)-I. Обсуждается вопрос о структуре Г, о возможности искажения результатов под влиянием методов исследования и о необходимости применения более мягких способов экстрагирования П и более эффективных методов их фракционирования. Ю. Вендельштейн

70238. **Химическое использование древесины и древесных отходов. Лок** (Review of chemical utilization. Locke Edward G.), Forest Prod. J., 1957, **7**, № 2, 61—67 (англ.)

Обзор по вопросу использования коры, опилок, отработанных щелоков целлюлозного произ-ва, продуктов терпентинно-канифольного произ-ва, лигнина, по способам варки целлюлозы и гидролизу древесных отходов. Библ. 129 назв. А. Х.

70239. **Исследование импрегнированной древесины при помощи электронного микроскопа. Д'Анс, Шульце** (Elektronenmikroskopische Untersuchungen an imprägnierten Hölzern. D'Ans Anna Maria, Schulze Bruno), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, **14**, № 7, 252—256 (нем.)

Изучено при помощи электронного микроскопа распределение в древесине (Д) частиц консервантов. Густота распределения частиц $ZnSiF_6$, KFHF и $HgCl_2$ уменьшалась по мере удаления от поверхности. В более влажную Д консерванты проникают более глубоко; они отлагаются в Д в виде кристаллов и их агрегатов. Н. Рудакова

70240. **Диффузия хлористого натрия в древесине, волокнистых плитах и фанере. Юхансен, Кумар** (Diffusion of sodium chloride in wood fibre boards and plywood. Johansen O. L., Kumar V. B.), Norsk skogind., 1955, **9**, № 8, 282—288 (англ.; рез. норв.)

Исследовали диффузию (Д) р-ра NaCl через древесину разных сортов, волокнистые плиты (ВП) и фанеру. Для ВП Д зависит от сорта волокнистого материала и от проклеивающего в-ва. Проклейка кровяным альбумином с сульфитным щелоком не влияла, проклейка парафином понижала Д. Необработанное дерево имело в тангентальном направлении более низкий коэф. Д, чем ВП. Буковая фанера по Д сходна с ВП. Обработка древесных материалов с поверхности парафином и полиэтиленом давала вначале хорошие показатели, но с течением времени их защитные свойства уменьшались. Обработка водн. эмульсиями поливинилацетата и бакелитовыми лаками обеспечивала хорошую защиту против Д NaCl. Асфальт, полистирол и мочевиноформальдегидная смола недостаточно защищали против Д. М. Нагорский

70241. **Консервирование многослойной древесины. Перкитный** (Konservierung von Lagenholz. Perkitny), Holzindustrie, 1956, № 5, 129—131 (нем.)

Описан способ консервирования многослойной древесины (Д). В подлежащих склеиванию досках делают желобки, шириной и глубиной в 5 *мм*. После проклейки и прессования брус погружают в нагретый до 165° консервант, который поступает в отверстия и пропитывает Д. Предлагается создавать внутри Д «запасы» консервантов, введением их в каналы вместе с пористыми материалами (стружкой, пенькой, пастой) или введением в твердую Д клиньев из пропитанной антисептиком заболони. Н. Рудакова

70242. **Структура волокон некоторых трав, применяемых в индийской бумажной промышленности. Дешпанде** (Structure of the fibres of some important grasses used in Indian Paper Industry. Deshpande P. R.), Indian Pulp and Paper, 1956, **11**, № 3, 154—157 (англ.)

В бумажной пром-сти Индии находят широкое применение различные травы — «*Sabai*» (*Eulaliopsis binata*), «*Bhabar*» (*Ischomum angustifolium*, „*Muni*" (*Saccharum munja*), гигантские травы *Anthistiria gigantea* и *Cymbopogon coloratus*. Приведена характеристика волокон этих трав, багассы и эспарто. А. Сафьян

70243. **Сульфитный процесс с высоким выходом целлюлозы. Бельвикен, Герц** (Framställning av sulfitmassor i högt utbyte. Bølviken A., Giertz H. W.), Norsk skogind., 1956, **10**, № 10, 344—348 (шведск.; рез. англ.)

Высокий выход целлюлозы (Ц) (~65%) получают при варке еловой или сосновой древесины (Д) в течение 4—5 час. при 170° со щелоком, содержащим 6—8% связанного SO_2 и 4—5% свободного SO_2 (по отношению к Д). Ц слабо окрашена, легко подвергается размолу и дает бумагу (Б) хорошего качества. Сопротивление разрыву, растяжению и изгибу Б не-

сколько выше по сравнению с Б из обычной сульфитной Ц. Л. Михеева

70244. **О рентабельности вторых абсорбционных башен при сульфитном процессе. Гаврилеску** (Despre rentabilitatea funcţion — ării treptei a doua a turnurilor pentru fabricarea soluţiei acide bisulfitice brute. Gavrilescu Gh.), Ind. Iemn. celul. şi hîrt., 1956, 5, № 6, 335—336 (рум.)

Использование вторых абсорбционных башен (Б) не рентабельно при конц-ии SO_2 в выходящих из первой Б газах менее 0,06%. Более выгодно применение низкой т-ры ($< 10°$) воды, питающей 1-ю Б, что понижает конц-ию SO_2 до значения $< 0,01\%$. Интенсивная работа Б уменьшает потери SO_2. Д. Матлис

70245. **Предварительные исследования получения целлюлозы из tangile** [*Shorea polysperma* (Blanco) Merr.], **mayapis** [*Shorea squamata* (Turcz.) Dyer **и bagtikan** (*Parashorea plicata* Brandis) **при различных концентрациях NaOH и разной продолжительности варки. Эстевиш** (Preliminary studies on the pulping of tangile [*Shorea polysperma* (Blanco) Merr.] mayapis [*Shorea squamata* (Turcz.) Dyer] and bagtikan (*Parashorea plicata* Brandis) using variable concentrations of sodium hydroxide and time element. Esteves Honorato D.), Philippine J. Forest., 1955 (1956), **11**, № 1-2, 67—77 (англ.)

Описывается варка древесины деревьев «tangile», «mayapis» и «bagtikan», распространенных на Филиппинских островах, с р-рами NaOH различной конц-ии в открытом сосуде при различной продолжительности. Максим. выход целлюлозы (Ц) из «tangile» и «bagtikan» составлял 74% и 74,4% при конц-ии NaOH 9% (в течение 1 часа), из «mayapis» 76,1% Ц при конц-ии NaOH 10% (в течение 0,5 часа). С увеличением конц-ии NaOH и продолжительности варки сверх оптимума выход Ц уменьшался. А. Сафьян

70246. **Получение и отбелка сульфатной целлюлозы из *Eucalyptus rostrata*, произрастающего в Израиле. Левин, Лендьел** (Preparation of pulps by the sulphate process from *Eucalyptus rostrata* grown in Israel, and their bleaching. Lewin M., Lengyel A.), Bull. Res. Council Israel, 1956, **C5**, № 2-3, 181—214 (англ.)

Изучены условия варки *E. rostrata* из различных местностей Израиля, расход NaOH, свойства сульфатной целлюлозы (СЦ), влияние начальной щелочности на общий выход, парманганатное число, вязкость и механич. свойства СЦ. Изучена 3- и 4-стадийная отбелка СЦ с различным кол-вом активного Cl. Добавление бромида в последней стадии ускоряет отбелку, снижает расход NaOH, повышает вязкость и белизну СЦ. Ю. Вендельштейн

70247. **Свойства еловой сульфатной целлюлозы в зависимости от биологического состояния древесины. Ййме, Колер, Хас** (Eigenschaften von Fichtensulfatzellstoffen im biologischen Erhaltungszustand. Jayme Georg, Kohler Lisbeth, Haas Wilhelm L.), Das Papier, 1956, **10**, № 21-22, 495—504 (нем.; рез. англ., франц.)

Набухание сухой древесины приводит к более низкому содержанию лигнина, повышению белизны получаемой целлюлозы и экономии реактивов при варке и отбеливании. При варке древесины сухой (I) или подвергнутой замачиванию в течение 10 дней (II), свежесрубленной (III), или свежесрубленной и высушенной в течение 14 дней до 86,9% сухого в-ва (IV) или IV после замачивания в воде в течение 6 недель и 10 дней до содержания сухого в-ва 31,95% (V) лучшие результаты были получены с II и V по наиболее низкому содержанию лигнина, расходу Cl и наиболее высокой степени белизны. Начальная прочность целлюлозы во влажном состоянии была наиболее высокой у III и повышенной у II и V сравнительно с I и IV. Ю. Вендельштейн

70248. **Роль щелочности и сульфидности варочного щелока при крафт-варке. Регнфош, Стокман** (How to define alkalinity and sulphidity? Effect of chemical/wood ratio on the kraft cook. Regnfors Lars, Stockman Lennart), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 14, 509—520 (англ.; рез. швед., нем.)

Авторы полагают, что Na_2S в белом щелоке гидролизуется до SH′, но не далее и что в ф-лу активной щелочности (АЩ) надо включать $^1/_2$ кол-ва сульфида: АЩ = NaOH + $^1/_2$ Na_2S. Щелочность = АЩ/вес абс.-сух. древесины. Сульфидность = $^1/_2$ Na_2S/АЩ. Выход, хлорное число, вязкость и белизна целлюлозы зависят главным образом от АЩ. Изменения сульфидности при некоторой данной АЩ оказывают на процесс меньшее влияние. Приведены результаты эксперим. исследований. Библ. 21 назв. С. Иванов

70249. **Предварительное исследование возможности использования древесины «ipil-ipil»** (*Leucaena glauca* (L.) Benth.) **для производства целлюлозы путем полухимического процесса с каустической содой в открытом сосуде. Альмонте** (Preliminary study on the possibility of using ipil-ipil [*Leucaena glauca* (L.) Benth.] for paper pulp by the semichemical process-with soda in open vessel. Almonte Benjamin D.), Philippine J. Forest., 1955 (1956), **11**, № 1-2, 135—161 (англ.)

При полухим. процессе получения целлюлозы (Ц) из древесины (Д) «ipil-ipil» выход Ц зависит от возраста Д, конц-ии NaOH и продолжительности обработки. Максим. выход (81,8%) получен при варке 6-летней Д в течение 1 часа при конц-ии NaOH 8%. Миним. выход 70,6% получен при варке однолетней Д в течение 1 часа при конц-ии щелочи 14%. Длина волокон составляла из однолетней Д — 0,991 *мм*, 15-летней — 1,18 *мм*. Диаметр волокон изменялся от 0,019 до 0,024 *мм*. Доказана пригодность Д «ipil-ipil» для произ-ва бумаги, особенно в комбинации с длинноволокнистыми материалами, такими как бамбук. А. Сафьян

70250. **Процесс производства полуцеллюлозы для гофры. Кнектгес** (Semi-chemical pulp for corrugating. Knechtges Richard G.), Paper Mill News, 1956, **79**, № 1, 12—13 (англ.)

Описано произ-во полуцеллюлозы непрерывным нейтр. сульфитным способом. Технологич. процесс, за исключением работы рафиниров, контролируется и управляется от общего щита управления. Приведены основные характеристики процесса. Е. Гурвич

70251. **Теоретические аспекты отбеливания целлюлозы. Пеккем** (Theoretical aspects of bleaching. Peckham John R.), Paper Ind., 1955, **37**, № 7, 646—647; Indian Pulp and Paper, 1956, **10**, № 9, 440—442 (англ.)

Сообщение о докладах на конференции Комитета исследований TAPPI (Технич. ассоциация целлюлозной и бумажной пром-сти) о поведении хлорлигнина, механизме р-ции хлорирования, хим. р-циях при отбеливании, окислении гемицеллюлоз, роли pH при отбеливании, определении степени делигнификации с помощью фотомикрографии, реверсии окраски и о намеченных направлениях для исследований. Ю. Вендельштейн

70252. **Промышленное применение перекисного беления. Роуландсон** (Mill application of peroxide bleaching. Rowlandson G.), Pulp and paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 8, 121—123 (англ.)

Описан непрерывный способ беления сульфатной массы перекисью натрия (солозон), применяемый на целлюлозной ф-ке в Терес Бей в Америке для беления массы при переработке смеси сосны и ели в от

ношении 60 : 40. Перекисная обработка заменяет в системе беления вторую щел. экстракцию, что обусловлено: 1) конструкцией соответствующей башни и 2) тем, что применение перекиси в указанной стадии дает бо́льший белящий эффект, чем в конечной стадии. Р-р солозона приготовляют в бетонном танке с добавлением $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $Na_2O \cdot SiO_2$ для стабилизации р-ра и обезвреживания металлич. катализаторов (солей железа, никеля, меди). Процесс беления начинается в двухъярусном смесителе, где нагретая до 78—80° масса смешивается с белящим р-ром, и заканчивается в башне, которую масса проходит за 70 мин. При этом перекись Na поглощается на 90—85%. Отбеленная масса имеет высокую белизну (80—86%), высокую необратимость белезны (вдвое больше обычной) и крепость, равную получаемой при белении гипохлоритом. Н. Маят

70253. Регулирование подачи химических реагентов при отбелке бумажных полуфабрикатов. Ш а ф ф е р, Д р е й к (Solving low capacity flow control problems in paper pulp bleaching. S h a f f e r G. E., J r, D r a k e W. W.), Paper Ind., 1955, **37**, № 7, 648—651 (англ.)

Приведены схемы расположения насосов с регулируемым объемом при отбелке хлором, гипохлоритом, перекисью водорода и двухокисью хлора. Они обеспечивают подачу р-ров от 3 *мл* до 5 $м^3$ в 1 час с точностью ± 1%. М. Белецкая

70254. Молекулярные свойства целлюлозы молочая. Т а й м е л л, С н а й д е р (Molecular properties of milkweed cellulose. T i m e l l T. E., S n y d e r J. L.), Text. Res. J., 1955, **25**, № 10, 870—874 (англ.)

Исследован состав пуха семян молочая (*Asclepias syriaca* L.), получившего некоторое технич. значение в США во время второй мировой войны как мягкий, блестящий и плохо смачиваемый материал с малой плотностью, особенно пригодный для изготовления спасательных поясов и т. п. В составе пуха найдено 39,6% α-целлюлозы, 35,3% пентозанов (главным образом ксилана) и 15,1% лигнина. Фракция α-целлюлозы состоит полностью из структурных единиц ангидроглюкозы, фракция гемицеллюлоз — из ангидроксилозы. Сырой материал содержит также меньшие кол-ва арабинозы и остатков уроновой к-ты. Прямое нитрование необработанного материала дает нитроцеллюлозу с выходом, отвечающим 29% целлюлозы в исходном материале. Средняя величина степени полимеризации (СП), определенной вискозиметрически, 5800. Фракционированное осаждение нитроцеллюлозы проведено ацетоном и водой. Низший предел СП 2500, высший 8000. Кривая распределения длины цепей показывает единственный пик при значении СП ~ 4000. Ю. Вендельштейн

70255. Влияние высокой температуры и времени хранения на деструкцию целлюлозы. У с м а н о в Х. У., С у ш к е в и ч Т. И., Докл. АН УзССР, 1956, № 10, 21—24 (рез. узб.)

В результате 2-час. прогрева в глицерине (в эвакуированных ампулах) при 240° элементарный состав целлюлозы не изменяется, но степень полимеризации (СП) понижается в 3—3,5 раза (хлопок с 4600 до 1320 и вискозный шелк с 300 до 100). Деструкция усиливается при увеличении длительности прогрева, а также при наличии влаги в образце. Определение СП на ряде образцов хлопка, хранившихся с XIX столетия, показало, что СП снижается на 100 ед. за каждые 10 лет хранения. Все же время оказывает на деструкцию целлюлозы меньшее влияние, чем т-ра. О. Голосенко

70256. Молекулярные свойства природной целлюлозы канадской пихты. С н а й д е р, Т а й м е л л (Molecular properties of native balsam fir cellulose. S n y d e r J. L., T i m e l l T. E.), Svensk papperstidn., 1955, **58**, № 23, 851—859 (англ.; рез. швед.)

Нитрованием древесины канадской пихты (*Abies balsamea*) были получены нитрованные полисахариды с 48%-ным выходом. В древесной целлюлозе (I) при нитровании в течение 100 час. при + 17° не происходило деструкции. Степень полимеризации (СП) нитрованных производных по вискозиметрич. определению при постоянной скорости истечения составляла в среднем 4500. Эта величина была несколько ниже, чем в необработанном хлопке и I льна, и выше, чем в I белой ели. Фракционированное осаждение нитрата I р-рами ацетона определялось тремя свойствами цепей — их длиной, степенью замещения и составом мономеров. Кривая распределения в-ва по длине цепи имела два максимума: один при СП-1000 (25% в-ва) и второй при СП-2500. Величины СП менялись от 1000 до 5500. Распределение по длине цепи было подобным с природной I белой ели или березы. В-ва, образующие первый максимум, имели тот же хим. состав, что и остаток. Библ. 47 назв. М. Чочиева

70257. Мерсеризация целлюлозы. IV. Исследования фазового перехода технических древесных целлюлоз и хлопкового пуха. Р о н б ю, М а р к (The mercerization of cellulose. IV. Phase transition studies on technical wood pulps and cotton linters. R å n b y B e n g t G., M a r k H e r m a n F.), Svensk papperstidn., 1955, **58**, № 10, 374—382 (англ.; рез. нем., швед.)

В основу исследования мерсеризации положено учение о фазовом переходе. Результат обработки целлюлоз едким натром при 0° в конц-иях от 4 до 16% контролировали измерениями сорбции и десорбции воды и рентгенографич. анализом. Области конц-ий едкого натра, вызывающих мерсеризацию, составляли: для сульфитных целлюлоз от 6 до 9%, для сульфатных — от 7 до 10% и для линтера — от 8 до 11%. Происхождение целлюлоз из хвойной или лиственной древесины не оказывало заметного влияния на результаты. М. Нагорский

70258. Проблемы оценки абсорбционной способности листовой целлюлозы по отношению к щелочи. С у а й н х а р т, М а с б е р г (Problems in the evaluation of caustic absorbency of pulp sheets. S w i n e h a r t R i c h a r d W., M a a s b e r g A l b e r t T.), Tappi, 1954, **37**, № 9, 412—416 (англ.)

Однородность целлюлозного материала имеет особо важное значение при произ-ве непрерывного полотна (П) алкалицеллюлозы процессом фирмы Dow Chemical Co. Процесс регулируют скоростью движения П, длиной его пути по ванне, конц-ией NaOH и т-рой ванны. Поглощение NaOH может быть регулируемо отпрессованием П. Дана диаграмма зависимости характеристики обработанных целлюлоз (Ц) от соотношения: Ц : NaOH : вода. Для получения хороших результатов наиболее важным показателем является однородность отлива П. Пропитывание Ц NaOH определяется с индикатором, насыщ. р-ром тропеолина 0 в ацетоне. Поглощаемость NaOH зависит от плотности и логарифма пористости Ц; плотность повышается с содержанием α-Ц. Испытанные образцы Ц при предельном пропитывании поглощали NaOH более, чем это необходимо для эффективной этерификации. Тонко размолотая Ц с высоким содержанием α-Ц при технич. реальном времени погружения, поглощала приблизительно требующееся кол-во NaOH. При конц-ии NaOH > 50% некоторые линтерные и все древесные Ц требовали отпрессовки избытка р-ра. Наиболее подходящая плотность Ц 0,42—0,49 *г/мл*, пористость по Гэрли 10—30 сек., вес 1 $м^2$ 430—485 *г*, толщина от 0,1015 до 0,1144 *см*. Равномерный и одинаковый наклон кривых отношения пористости по Гэрли к плотности — условия хорошего поглощения NaOH Ц,

Водопоглощение листами Ц с весом 442—495 *г/м²* и при видимой плотности 0,420—0,490 *г/мл* должно соответствовать капиллярному поднятию в полоске Ц на 114,3 *мм* в течение 400—600 сек. Поглощаемость NaOH определяли по времени впитывания капли 50%-ного р-ра. Удовлетворительно время впитывания линтером 7—12 сек., древесными Ц 20—100 сек. После пропитывания NaOH Ц должны обладать сопротивлением продавливанию в ~ 3,9 *кг* на 1 *см²*. Показание прибора Эльмендорфа на 16 листов в продольном направлении 175—225 *г* и в поперечном 230—280 *г*. Оптимальная влажность Ц 5—7%. М. Нагорский

70259. **Природа и физико-химические свойства растворов целлюлозы в медьсодержащих растворителях. Грален, Линдерот** (The nature and physico-chemical properties of solutions of cellulose in cupreous solvents. Gralén Nils, Linderot Jan), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 1, 14—18 (англ.)

Измерения световой абсорбции показали, что Cu-целлюлозный комплекс (МЦК) в р-рах целлюлозы (Ц) в Cu-этилендиамине (I) имеет вероятный состав: $[Cu\ эн_2]^{2+}[Cu(C_6H_7O_5)]_2^-$ (где *эн* — этилендиамин), соответствующий МЦК в Cu-аммоний (II). Опыты осаждения и диффузии в I показали, что прибавление соли (NH_4SCN) не пригодно для понижения действия заряда, так как вызывает агломерацию молекул Ц. Действие заряда при осаждении и диффузии, вследствие слабой диссоциации МЦК весьма мало. Парц. уд. объем Cu-целлюлозного аниона в I 0,532, во II 0,508, мол. вес Ц в обоих р-рителях одинаков.

Ю. Вендельштейн

70260. **Восстановление альдегидных групп в гидроцеллюлозе боргидридом натрия. Хед** (The reduction of the aldehyde groups in hydrocelluloses by sodium borohydride. Head Frank S. H.), J. Text. Inst., 1955, 46, № 9, 584—586 (англ.)

Исследовано восстановление 0,01—2,0 н. р-рами боргидрида натрия (I) и калия различных препаратов гидроцеллюлоз (ГЦ), полученных обработкой очищ. хлопка р-ром HCl (200 *г/л*) при 20 и 40°. Наибольшая скорость восстановления наблюдалась при действии не забуференного р-ра I, наименьшая — при pH 8,3—9,3 (быстрое разложение I при указанных pH). Применение незабуференных р-ров I, увеличение конц-ии р-ра I и времени р-ции обеспечивает полное восстановление альдегидных групп ГЦ без заметной потери в весе образцов. Во всех случаях медное число исходной ГЦ значительно понижается, при соответствующих условиях обработки, почти до 0. Потери в весе после обработки 0,25 н. NaOH при 100° падает до величины, близкой к таковой для исходного хлопка.

Ю. Вендельштейн

70261. **Выпаривание и сжигание сульфитных щелоков с кальциевым основанием. 1. Удаление кальция из нейтрализованных щелоков обработкой Na_2CO_3. Сёгэндзи, Мита** 亜硫酸パルプ廃液の濃縮焙焼処理にかんする研究・第1報・炭酸ソーダ処理による中和廃液のカルシウム除，去について．生源寺廷，御田昭雄），東京工業試験所報告, Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res., 1956, 51, № 5, 179—188, XV—XVI (японск.; рез. англ.)

Способ обработки сульфитного щелока (I) Na_2CO_3 для удаления Ca, последующего выпаривания осветленного I с натриевым основанием (без образования накипи) и сжигания его в крафт-плавильной печи с регенерацией тепла и восстановлением Na_2CO_3 из плава карбонизацией дымовыми газами. Для выпаривания без образования накипи необходимо содержание солей Ca в I (CaO) — менее 0,05% и для последующего сжигания содержание солей Na(Na_2O) не более 25% от сухого остатка I. М. Чудаков

70262. **Удаление кальция из отработанного сульфитного щелока, содержащего кальциевое основание, при помощи ионообменных смол. Робинсон** (The removal of calcium from calcium-base sulphite spent liquor by ion exchange resins. Robinson Lawrence E.), Tappi, 1956, 39, № 3, A182—A185 (англ.)

Предложен метод удаления Ca из отработанного сульфитного щелока при помощи ионообменных смол. Найдено, что 215 *мл* пермутита Q (сульфонированная полистироловая смола) может удалить весь Ca из 1200 *мл* отработанного сульфитного щелока с содержанием Ca 7,8 *г/л* (в виде CaO). Р-ция обмена была почти мгновенной. Пермутит H-70 не давал эффекта.

А. Сафьян

70263. **Использование стандартных эталонов при контроле производства целлюлозы. Брин** (Standard reference sample as a monitor. Breen J. K.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1955, 8, № 1, 8—10 (англ.)

Стандартные эталоны (Э) при контроле целлюлозно-бумажного произ-ва используются для учета отклонений в качестве продукции в течение определенного периода времени (сутки, смена, неделя), а также как средство контроля за точностью выполнения анализов аналитиками. Отбор Э рекомендуется при определении вязкости и белизны целлюлозы, процентного содержания в ней α-целлюлозы, золы, пентозанов, ионов — железа, меди, алюминия. Л. Михеева

70264. **Определение и проверка выхода небеленой сульфитной целлюлозы. Горем** (The determination and verification of unbleached sulphite yield. Gorham A. B.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, 56, № 3, 159—162 (англ.)

Обсужден метод контроля выхода целлюлозы (I) путем ежемесячного подведения материального баланса варочного котла. Сравниваются кол-ва всех сухих в-в, поступающих в варочный котел и выходящих из него. Устанавливается соотношение между сухими в-вами отработанных сульфитных щелоков и выходом I. Для определения выхода I надо учитывать влажность щепы, измерять остаток I в котле, учитывать I в тюках, отбросы сучков, следить за точностью взвешивания щепы. Осуществление указанного контроля предусматривает оснащение всех станций произ-ва контрольными приборами, в том числе автоматически действующими, в частности приспособлениями для систематич. отбора проб от сырья и отработанных щелоков через определенные промежутки времени.

М. Чочиева

70265. **О полярографическом и потенциометрическом определении сульфида в сульфатных черных щелоках. Антони** (On polarographic and potentiometric determination of sulphide in kraft black liquors. Anthoni Berndt), Paperi ja puu, 1956, 38, № 3, 71—77 (англ.; рез. финск.)

Установлена возможность определения ионов сульфида (С) в сульфидных р-рах путем косвенной полярографии с помощью р-ра, содержащего кадмий (состав р-ра приводится). Полярографич. метод (ПМ) дает более высокие значения содержания С в черных щелоках, чем потенциометрич.; пересчет с помощью эмпирически установленных коэф. дает возможность получать результаты, соответствующие получаемым при потенциометрич. титровании. При серийных анализах ПМ имеет преимущество, как более быстрый в выполнении. М. Б.

70266. **Соотношение между текучестью водной суспензии целлюлозной массы и ее свойствами. Дерст** (A correlation of pulp stock flow data with properties of the pulp stock. Durst Richard E.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 3, 255—262 (англ.)

Течение водн. суспензий целлюлозы по трубам изучали в вискозиметре по напряжению сдвига в зависимости от скорости вращения ротора вискозиметра. Выведена ф-ла: $f = U^2\rho / (D)(sv)$, где f — коэф. трения, U — средняя линейная скорость, ρ — конц-ия массы, D — диаметр трубы и (sv) — напряжение сдвига. М. В. Нагорский

70267. Новый процесс воздушного формования полотна бумаги, волокнистых плит и картона. Андерсон, Кларк (A new air-felting process for making tissues, batts and boards. Anderson Bror E., Clark James d'A.), Tappi, 1956, **39**, № 1, 1—4 (англ.)

Полотно (П) формуется осаждением волокна (В) из его воздушной суспензии на сетку машины (СМ). Суспендирование В создается вихревым движением В в цилиндрич. камере (К), куда сопловым устройством подают В и воздух под давл. 3,5—8,8 *кг/см*² с образованием в К воздушных струй диам. 0,5—1,8 *мм*. Внизу К, непосредственно над СМ, вмонтирован решетчатый сепаратор, изготовляемый с учетом типа В. В проходят решетку сепаратора и попадают на СМ, под которой поддерживается некоторый вакуум. Последовательное расположение ряда К по ходу СМ позволяет изменять условия формования. Метод обеспечивает использование В обычной длины и В длиной 9,5—19 *мм*, с получением равномерного П, лишенного ориентированности В в машинном направлении. Связующие вводят в виде термопластич. В или опрыскивают П жидкостями. Даны схемы и описание конструкций и принципа работы устройств для формования и пропитывания П. В США выдано свыше 15 пат. на усовершенствование процесса. Детали изложены в англ. пат. 668216 и 668217. М. Белецкая

70268. Производство бумаги и значение pH. Небе (Papier und pH. Nebe E.), Das Papier, 1956, **10**, № 7-8, 155—156 (нем.)

70269. Хроматографическое исследование процесса проклеивания бумаги. Клингельхёффер (Chromatographische Untersuchung des Verklebungsvorganges bei Papieren. Klingelhöffer Hans), Z. angew Phys., 1956, **8**, № 4, 171—175 (нем.)

70270. Характеристика покрытий из каолина и пигментов при обработке бумаги. Райс (Varnishing characteristics of coating clays and pigments. Rice John C.), Tappi, 1956, **39**, № 1, 43—46 (англ.)

Для покрытий, устойчивых к лакированию, желательно применение тонкодиспергированных глин. Лоск таких покрытий достигает максимума при 15—18% вяжущего. Белизна покрытия падает с увеличением кол-ва вяжущего сверх 17,5%. Самой высокой белизной отличается двуокись титана, благодаря ее высокому показателю преломления. Восприимчивость к краске падает при содержании вяжущего более 10%. Для получения высокой восприимчивости к краске наиболее пригодны белые пигменты и грубые каолины. А. Сафьян

70271. Измерение и интерпретация краевых углов смачивания водой поверхности бумаги. Бак, Лундин (Mätning och innebörd av kontaktvinklar vatten mot papper. Back Ernst, Lundin Börje), Svensk papperstidn., 1955, **58**, № 20, 758—763 (шведск.; рез. англ., нем.)

Обзор теоретич. положений о значении краевых углов смачивания (I) на шероховатых и химически неоднородных поверхностях. Рассматриваются I между водой и поверхностью бумаги (Б). Поверхность клееной Б характеризуется как шероховатая, состоящая из гидрофобных (частицы канифоли или смоляно-кислого алюминия) и гидрофильных (волокно) частиц. Описана усовершенствованная аппаратура для измерения I. М. Белецкая

70272. Свойства мелованых бумаг и влияние на процесс и качество литографской печати. Рид (Coated paper properties and their relation to printability and print quality in lithography. Reed Robert F.), Tappi, 1955, **38**, № 11, 648—651 (англ.)

Обзорная статья. Е. Гурвич

70273. Облагораживание бумаги на основе крахмала и производных карбоксиметилцеллюлозы. Мюллер (Papierveredlungsmittel auf Stärke- und CMC-Basis. Müller Martin), Allgem. Papier Rundschau, 1956, № 9, 440—442 (нем.)

В бумажном произ-ве пользуются растворимым картофельным крахмалом (К). Распространение получили так называемые набухающие К, изготовленные оклейстериванием К в малом кол-ве воды, отпрессовыванием тонкими слоями между горячими плитами под большим давлением, быстрым высушиванием и размолом в тонкий порошок. Ретроградацию К можно предупредить введением побочных групп в его молекулу с образованием, напр., простых или сложных эфиров. Эфиры К образуют стабильные р-ры в холодной воде, дают блестящие прозрачные пленки, пригодны для проклейки массы и поверхности готовой бумаги и для грунтовки бумаги перед лакировкой. К заменяют целлюлозой и эфирами целлюлозы (ЭЦ). Особенно пригодны ЭЦ, содержащие на конце группу OCH_2COONa (производные карбоксиметилцеллюлозы) ЭЦ легко образуют в холодной воде стабильные прозрачные р-ры. Производные карбоксиметилцеллюлозы обладают высокой клеющей способностью. Г. Брахман

70274. Крахмал в производстве картона. Грехэм (Starch in paperboard. Graham George P.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 11, 118—121 (англ.)

Методы применения крахмала (К) в произ-ве картона, физ.-хим. и технологич. свойства р-ров К. Описана установка для непрерывной варки К. Е. Г.

70275. Использование дициандиамида в бумажных покрытиях. Ритсон, Ландес (Use of dicyandiamide in paper coatings. Ritson D. D., Landes C. G.), Tappi, 1955, **38**, № 5, 300—303 (англ.)

Сведения о применении дициандиамида («dicy») при изготовлении клеющих в-в, при покрытии бумаги и при изготовлении огнеустойчивых покрытий для изоляционного картона и обоев. М. Нагорский

70276. Крашение бюварной бумаги. Корнели (Das Farben von Löschpapier. Cornely B.), Allgem. Papier-Rundschau, 1955, № 23, 1020—1025 (нем.)

Изложены общие принципы крашения бюварной бумаги и методов испытания ее качества. Приведен перечень красителей. М. Нагорский

70277. Органолептические качества упаковочных материалов из бумаги и пластиков. Келли, Картрайт (Odor and flavor quality of paper-plastics combinations. Kelly P. H., Cartwright L. C.), Tappi, 1956, **39**, № 3, A188—A190 (англ.)

Сочетания бумаги и пластиков широко применяются в виде обертки, упаковки и сосудов. Упаковочные материалы (УМ) для пищевых, аптекарских и т. п. продуктов не должны обладать запахом или неприятным вкусом. Отсутствие этих качеств в УМ не гарантирует отсутствия неблагоприятного влияния на органолептич. качества упакованных продуктов, так как свойства УМ могут меняться при воздействии кислорода, влаги, микроорганизмов. УМ из бумаги с пластиком нужно испытывать в условиях, приближающихся к практическим. Ю. Сафьян

70278. Бумажные оболочки для карандашей. Матейу, Климеш (Pláště pro versatilové tužky z papíru. Matěju Josef, Klimeš Miroslav), Papír a celulosa, 1955, **10**, № 5, 93—95 (чешск.)

Разработана прочная и теплостойкая оболочка из прессованной бумаги на казеиновом клее весом 9,9 *г* (по сравнению с 11,5 *г* у оболочки из полихлорвинила). Л. Песин

70279. Исследование пористости фильтров для папирос. Корте (Beitrag zur Porositätsanalyse dargestellt am Beispiel einer Untersuchung von Zigarettenfiltern. Corte Heinz), Das Papier, 1955, 9, № 13-14, 290—295 (нем.; рез. англ., франц.)

Фильтрующие свойства бумажных фильтров для папирос определяются пористостью фильтра (Ф), а не структурой волокон, и характеризуются отношением $W_l : R$, где W_l — сопротивление прохождению воздуха через Ф и R_f — объемный вес Ф. Хорошую адсорбцию никотина (АН) дает бумага с высокой степенью крепирования (Кр), выражаемую равенством: К = длина до Кр — длина после Кр/длина до Кр. Другие технологич. свойства бумаги мало влияют на АН. М. Нагорский

70280. Разработка упаковок из гофрированного картона, стойких к проникновению насекомых. Райс (The development of an insect resistant folding carton. Rice Richard J.), Tappi, 1955, 38, № 6, 333—336 (англ.)

Обработка пиретрином и пиперонилбутиловым эфиром (I) упаковок из гофрированного картона снижает порчу насекомыми упакованных продуктов. Проникновение насекомых происходит по неплотностям упаковки, а не сквозь картон. Обработка инсектицидом в кол-ве меньшем, чем 0,59 *г* на 1 $м^2$ недостаточна. Установлена миграция I с поверхности упаковки в упакованные продукты в кол-вах, не превышающих допустимых. М. Нагорский

70281. Гофрированный картон, изготовляемый формованием. Нетль (Pays-bas. Lè pillo pak: dans cet ondulé, les cannelures sont moulées. Nettl Guido). Emballages, 1955, 25, № 157, 140—143 (франц.)

Особенность произ-ва гофрированного картона (ГК) заключается в получении гофра одновременно с отливом листа на цилиндре, имеющем коаксиальные углубления. Цилиндр снабжен вакуумными устройствами и резиновыми прессующими валами. Произ-во формованного ГК осуществлено в Голландии и США. Формованный ГК обладает повышенной прочностью. М. Нагорский

70282. Сухой процесс производства многослойного картона. Кларк (A new dry process, multi-ply board. Clark James D'A), Tappi, 1955, 38, № 11, A183—A187 (англ.)

Новый способ произ-ва картона (К) из тонкой древесной щепы длиной ~5 *см* и толщиной ~0,7 *мм*, уменьшающейся до нуля на концах. К проклеивают 1,5% фенольной смолы (ФС) и отделывают поверхность 7% ФС. Прочность К на разрыв ~2,9 *кг* на 1 $мм^2$. Стоимость ф-ки производительностью 60—70 *т* К в сутки ~3 млн. руб. М. Нагорский

70283. Непрерывное измерение влажности на быстроходных широких бумажных машинах. Описание конструкции и действия современной измерительной аппаратуры. Феттер (Kontinuerlig fuktighetsmätning på snabbgående, breda pappersmaskiner. Konstruktions- och funktionsbeskrivning av en modern mätapparatur. Fetter Karl), Svensk papperstind., 1956, 59, № 2, 61—65 (шведск.; рез. нем.)

Аппаратура «Supertest» действует по принципу электрич. конденсатора, у которого роль диэлектрич. среды играет вода. Точность измерений может достигать ±0,1% содержания воды в бумаге, но практически — в зависимости от сорта волокна, его помола, наполнителей, веса $м^2$ и т. п., ошибка измерения ~±0,5%. Возможны измерения влажности в поперечном и продольном направлениях полотна. Аппаратура комбинируется с регулятором влажности. М. Нагорский

70284. Применение отпечатков на полистироле для исследования поверхности бумаг. Хайме, Хардерс-Штейнхёйзер (Anwendung des Polystyrolabdruckverfahrens zur Beurteilung von Papieroberflächen. Jayme Georg, Harders-Steinhäuser Marianne), Das Papier, 1955, 9, № 17-18, 437—439 (нем.; рез. англ., франц.)

Негативные отпечатки с поверхности бумаг на полистирольных пластинках рассматривают в обычном микроскопе при увеличении 300 : 1. Описано изготовление отпечатков. М. Нагорский

70285. Определение пригодности тряпичной бумаги для печатания документных бумаг. Бёйн (Evaluation of rag papers for security orinting and similar uses. Buyn K. E. C.), Tappi, 1955, 38, № 9, A169—A171 (англ.)

Документные бумаги должны противостоять влиянию времени, износу при эксплуатации и сохранять необходимый внешний вид. Защита волокна от разрушения достигается введением стойких связующих в-в, напр. меламиновых и мочевино-формальдегидных смол. Стабильность определяют ускоренным старением, т. е. влиянием т-ры 100° в течение 72 час. на устойчивость при сгибании и «медное число» бумаги. Рассмотрены различные методы оценки качества бумаги. Е. Гурвич

70286. Быстрый способ количественного определения двуокиси титана в бумаге по Бриллю. Дунлоп (Das Brill'sche Schnellverfahren zur quantitativen Bestimmung von Titandioxyd in Papier. Dunlop R. S.), Wochenbl. Papierfabr., 1956, 84, № 7, 223—225 (нем.)

Содержание TiO_2 определяют по степени непрозрачности бумаги (Б) после ее пропитывания парафином или маслом в сравнении с экспериментально установленными для каждого сорта непропитанной Б кривыми соотношения «непрозрачность / % содержания TiO_2». Непрозрачность Б измеряют стандартным методом Tappi — стандарт T425 *м*—44. Г. Брахман

70287. Критические замечания по методам анализа канифольного клея. Ледвох (Kritische Betrachtungen zur Harzleimanalyse. Ledwoch K. D.), Das Papier, 1956, 10, № 17-18, 420—421 (нем.; рез. англ., франц.)

При анализе канифольного клея по методу Dreher'а и методу «часового стекла» результаты анализа зависят от испарения летучих компонентов и от окисления канифоли при анализе. Автор полагает, что второй метод дает более надежные результаты. М. Белецкая

70288 П. Концентрирование водных растворов жирных кислот и извлечение их азеотропной дистилляцией. Нейтан, Рейн (Concentration of fatty acids in aqueous solution and the recovery of said acids from aqueous solutions thereof by azeotropic distillation. Nathan W. S., Rayne T. A.) [British Petroleum Co., Ltd]. Англ. пат. 735867, 31.08.55

Концентрирование и извлечение низкомолекулярных к-т C_1—C_4 дистилляцией в непрерывнодействующей колонне (К) в присутствии летучего углеводорода и алифатич. кетона, имеющего 4—7 атомов С в молекуле. Пары воды, кетона и углеводорода конденсируют, неводн. фазу возвращают в верхнюю часть К, водн. фазу дистиллируют в другой К для получения конц. р-ра кетона, который смешивают с р-ром к-т, поступающим в 1-ю К. При применении кетона C_5 предпочтительны метилциклогексан и *н*-гептан, при применении бутанона — бензол и циклогексан (I). Даны схема процесса и пример укрепления водн. р-ра уксусной и муравьиной к-т с применением метилэтилкетона (II) и I, в К, соответствующей 40 теоретич. тарелкам. Конц. смесь к-т содержала воду < 0,32% и II < 0,25%. И. В.

70289 П. Способ и аппаратура для гидролиза в гомогенной фазе триацетата целлюлозы. Робен, Клеви (Förfarande och apparat för hydrolys i homogen fas av cellulosa — triacetat. Robin J., Clevy R.) [Soc. Rhodiaceta]. Шведск. пат. 149740, 26.04.55

При гидролизе в гомог. фазе триацетата целлюлозы гидролизуемый р-р непрерывно проходит через аппарат, состоящий из цилиндрич. колонн, разделенных внутри по высоте несколькими круглыми, вращающимися днищами, имеющими приблизительно такие же диаметры, что и колонны; каждое из днищ снабжено одним или несколькими отверстиями, в разных днищах смещенными одно по отношению к другому на некоторый угол; среднее время пребывания р-ра в аппарате 3—10 час., при т-ре р-ра 40—80°. М. Нагорский

70290 П. Способ предотвращения образования инкрустирующего остатка при нагревании, выпаривании или перегонке отработанных сульфитных щелоков или сульфитной барды. Вагнер, Бенцингер (Verfahren zum Verhindern der Bildung inkrustierender Rückstände beim Erhitzen, Eindampfen oder Destillieren von Sulfitablaugen oder Sulfitschlempen. Wagner Josef, Benzinger Paul) [Zellstoffabrik Waldhof]. Пат. ФРГ 939724, 1.03.56

Для осаждения ионов SO_4^{2-} к отработанным сульфитным щелокам или сульфитной барде прибавляют, предпочтительно при 100°, вычисленное стехиометрически кол-во $BaCO_3$ и одновременно или последовательно 50—75% стехиометрич. кол-ва HCl, рассчитанного на взятый $BaCO_3$, и адсорбирующие в-ва, напр. волокна клетчатки (1 *г* на 1 *л* щелока). Способ допускает быстрое отделение осадка, чем предотвращается образование камня в перегонных колоннах и других аппаратах, напр. при получении дубильных экстрактов. Ю. Вендельштейн

70291 П. Бумага, проклеенная полимеризованными алкилениминами. Ландес, Рейнолдс (Sized paper comprising a polymerized alkylenimine. Landes Chester G., Reynolds Walter F., Jr) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2698793, 4.01.55

При произ-ве проклеенных целлюлозных листов с повышенной стойкостью к воде и типографской краске к водн. суспензии целлюлозных волокон (ЦВ) добавляют (1/2—5%) органич. катионоактивное водонерастворимое гидрофобное проклеивающее в-во (ПВ) в форме водн. дисперсии его соли. Массу выдерживают до полной адсорбции ПВ. Из ЦВ формуют листы, которые сушат и нагревают при т-ре 105—150° в течение 1/2—3 мин. для выявления проклеивающих свойств ПВ. Способ характеризуется отдельным добавлением к ЦВ в указанной среде водн. р-ра гидрофильной катионоактивной алкилениминовой смолы (АС) в 1/10—4-кратном кол-ве от веса указанного щел. ПВ; массу выдерживают до полной адсорбции АС. АС получают при полимеризации алкиленимина, содержащего не более 4 атомов С. Б. Киселев

70292 П. Покрытие для бумаги, содержащее оптически-белящий компонент. Траслер (Paper coating composition containing an optical brightener. Trusler Ralf B.) [The Davies Young Soap Co.]. Пат. США 2710285, 07.06.55

Предложены рецептуры способа изготовления лака, напр., 100 *г* очищ. карнаубского воска расплавляют и нагревают с 15 *г* олеиновой к-ты до 100—110°; 6 *г* изопропаноламина растворяют в 10 *мл* горячей воды и при помешивании добавляют к расплавленному воску. К прозрачной массе порциями по 10 *мл* добавляют горячую воду до заметного разжижения и при слабом кипения массы вносят 1 *г* α-бензил-β-метил-умбеллиферона. По растворении содержание горячей воды при помешивании доводят до 900 *мл* и охлаждают смесь. Приведен ряд рецептур композиций, содержащих другие компоненты, напр.: моноэтаноламин, триэтаноламин, этилэтаноламин, β-метил-умбеллиферон, шеллак, парафин (Grade Sun Oil Co), стеариновую к-ту, 4-метил-7-диэтиламинокумарин, гидрированное касторовое масло (т. пл. 85°), аммиак, казеин, буру, Na-соль 4,4-дибензоиламин-стилбен-2,2-дисульфокислоты. Дана схема обработки указанными композициями, обеспечивающими повышенный блеск поверхности бумаги. М. Нагорский

70293 П. Способ нанесения покрытия на бумагу (Coated paper and method of making same) [Paper Patents Co.]. Англ. пат. 737433, 28.09.55

Бумагу (Б) для ротогравюрной и другой печати покрывают эмульсией, содержащей углевод, напр. зерненый, обработанный ферментом, хлорированный или превращенный в декстрин крахмал, альгинаты, простые или сложные эфиры целлюлозы (напр., карбоксиметилцеллюлова), сахара (напр., глюкоза или инвертированный сахара), гуммиарабик, 10—100% синтетич. латекса на основе каучуковых полимеров, напр. бутадиенакрилонитрильного, стирольного, хлоропренового, изопренизобутиленового, хлорбутадиенового или винильного типа с размером частиц 0,2—0,5 μ, пигмент (П) (напр., каолин, $CaCO_3$) и 0,05—2% от веса П стабилизирующее в-во (напр., казеин, полиакрилат или мыла). Можно вводить в-ва, способствующие диспергированию П, напр., глазирующий полифосфат и в-ва против пылеобразования, напр., стеараты Ca, Na и др. Б изготовляют из натронной, жесткой древесной или высококачеств. α-целлюлозной массы и вводят в нее, до формования листов, лаурилстеарат, четвертичный амин или продукты конденсации нафтеновой к-ты для ослабления связи между волокнами. Значение pH Б ~4—7, pH эмульсии 7—10,5. Б. В. Шемякин

70294 П. Чувствительная к нагреванию копировальная бумага. Кларк, Миллер (Heat-sensitive copying paper. Clark Bryce L., Miller Carl S.) [Minnesota Mining & Manufacturing Co.]. Пат. США 2710263, 7.06.55

Патентуется способ изготовления чувствительной к нагреванию копировальной бумаги. На прозрачный целлюлозный слой, пропускающий ИК-лучи, наносят суспензию частичек прозрачного твердого в-ва (I) в р-ре прозрачного пленкообразующего связующего в-ва (II). Летучий р-ритель удаляют без плавления или растворения частичек I и получают непрозрачный, но пропускающий ИК-лучи и чувствительный к нагреванию слой. На этот слой наносят непрозрачный защитный поверхностный слой из красителя, пропускающего ИК-лучи, в р-ре связующего в-ва, и высушивают его. I плавится без улетучивания и разложения при т-ре 60—115°, имеет хорошие смачивающие свойства по отношению к II и коэф. преломления, приблизительно равный коэф. преломления II. С. Бонгард

70295 П. Бумага для дублирующих трафаретов (Method of producing stencils) [Dick Co., A.-B.]. Англ. пат. 737170, 21.09.55

Листы бумаги для дублирующих трафаретов, непроницаемые для типографской краски, делают из смеси разрушающихся под воздействием тепла волокон (I), напр. целлюлозной пульпы сульфитного типа и 3—40% (преимущественно 20%) устойчивых к нагреванию волокон, напр. стеклянного или искусств. волокна, асбеста и др. I можно применять непосредственно или в смеси с пенькой, с шерстяными, хлопковыми, шелковыми волокнами или волокнами из искусств. смол типа найлона, рэйона, винилацетатвинилхлорида и поливинилхлорида; листы могут содержать наполнители, напр. тонкомолотый кремнезем, кизельгур, TiO_2 или мел, и быть каландрированы или уплотнены. Напр., листы могут иметь толщину 0,05 *мм*, и содержать 90% волокон крафтцеллюлозы и 10% стеклянной ваты с дли-

ной волокон ~3,2 *мм*; можно применять стеклянное волокно с длиной ~1,5—12,7 *мм*. Для понижения т-ры разрушения I в состав листов или типографской краски можно вводить 0,1—10% активаторов — HCl, H_2SO_4, хлориды Al, Bi, Fe, Cu или Sn, сульфаты Cu, Fe, аммония, Cr, K или Hg, бисульфат калия, персульфат аммония, перекиси, перхлориды или нитраты, органич. к-ты, напр. лимонную, соляно-, азотнокислый или другие анилины, органич. сульфокислоту, 1-нафталин, 4-сульфокислоту, индофенол, тиоцианид аммония вместе с $FeCl_3$ или смеси этих в-в. Пример листового состава: 20% стеклянного волокна, 80% пульпы и 1% $FeCl_3$.

Б. В. Шемякин

70296 П. Асфальтовый рулонный кровельный материал. Бирли (Asphalt coated sheet. Bierly Lester A.) [Presque Isles Lab. & Manufacturing, Inc.]. Пат. США 2718479, 20.09.55

Для приготовления огнестойкого кровельного материала на листовую основу наносят асфальтовое покрытие (I), гибкое в холодном и горячем состоянии, способное к пластификации до подвижно-жидкого состояния. I содержит 20—70% наполнителя, состоящего из гашеной извести, 3—22,3% и минер. волокна 4,7—29,4% от I.

В. Кельцев

70297 П. Способ получения пористых волокнистых плит (Fremgangsmåde til fremstilling af taveprodukter, isaer porøse taveplader) [Skogsägarnas Industri Aktiebolag]. Датск. пат. 79191, 25.04.55

Получение волокнистых изделий (ВИ), напр. плит из волокнистой массы (ВМ), получаемой варкой соломы с известью, Na_2CO_3 или другой щелочью без давления не выше 100°. ВИ формуют из смеси измельченных материалов мха, торфа или т. п. с кол-вом ВМ 10—50%, предпочтительно 20—40% от веса сухого в-ва; до 25% торфяных волокон может быть заменено волокнами древесины, тростника, соломы, лыка, травы или коры. ВИ применяют для теплоизоляции.

В. Пахомов

70298 П. Способ производства изоляционного материала из соломы. Лильямо (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Isolationsmaterial aus Stroh. Liljamo Yrjö). Пат. ФРГ 929575, 30.06.55

Солому ржаную, пшеничную и др., нарезанную соломорезкой, подвергают продольному расщеплению с помощью вальцев с зубчатой поверхностью, вращающихся в одном или в противоположных направлениях. Расщепленный материал сортируют и применяют по сортам или в смесях для изоляционных плит и т. п. Частицы материала превосходно схватываются связующими материалами, не образуют пустот при прессовании и дают трудно воспламеняющиеся плиты, в большинстве случаев не нуждающиеся в пропитывании огнестойкими в-вами, и устойчивые против воды.

Ю. Вендельштейн

См. также: Строение гемицеллюлозы туи разнолистной 68959. Определение целлюлозы и пентозанов в древесине 69212. Исследование терпенов 68961, 68964—68967. Исследование скипидаров индийской и флоридской сосны 68963. Производные целлюлозы 69036, 69038, 69077, 69078. Смолы для облагораживания бумаги и картона 70075, 70170. Пропитка шпал 69355. Предохранение древесины от гниения 69364. Вода для целлюлозно-бумажн. пром-сти 69605. 25-летие Центрального н.-и. лесохимич. ин-та 68101.

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

70299. О перспективах развития синтетических волокон. Сакурада (合成纖維の將來について。櫻田一郎), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, **12**, № 3, 144—145 (японск.)

Приведены данные по произ-ву природных и хим. волокон с 1946 г. по 1954 г. и произ-ву синтетич. волокон по странам мира и различным видам волокна; области применения различных волокон. В Японии предполагается развивать в основном произ-во волокна найлон и волокна из поливинилового спирта.

Ким Хван

70300. Деполимеризация поликапролактама в присутствии карбонатов щелочных металлов. II. Вихтерле, Краличек, Шебенда, Халупная (Über die Depolymerisation von Polycaprolactam durch Alkalicarbonate II. Wichterle Oto, Kraliček Jaroslav, Šebenda Jan, Chalupna Alena), Faserforsch. und Textiltechnik, 1956, **7**, № 9, 393—397 (нем.; рез. русск., англ.)

Показано, что при деполимеризации поликапролактама в присутствии $NaHCO_3$, повышение конц-ии катализатора и степени его измельчения, а также понижение давления способствуют увеличению скорости процесса и получению капролактама лучшего качества. Скорость деполимеризации и качество получаемого капролактама практически не зависят от кол-ва воды в системе и от мол. веса полимера и снижаются в случае примесей в полимере (напр., в случае отходов поликапролактама). Часть I см. РЖХим, 1956, 56404.

А. Волохина

70301. К вопросу образования тритиокарбоната при реакции ксантогенирования. Вронский (Zur Frage der Trithiokarbonatbildung bei der Xanthogenatreaktion. Wroński Mieczysław), Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, **8**, № 1, 32—34 (нем.)

Автор предлагает метод быстрого полного анализа вискозы путем объемного определения NaOH, Na_2CO_3, Na_2S, $Na_2S_2O_3$ и ксантогената и определения Na_2CS_3 с помощью фотометра Пульфриха. Общее содержание S, определенное с H_2O_2, соответствует рассчитанному по результатам полного анализа. Изучен процесс гидролиза CS_2 в щел. среде. Исходя из данных исследования кинетики различных р-ций, протекающих при щел. гидролизе CS_2, автор приходит к выводу, что монотиокарбонат и дитиокарбонат могут быть в вискозе только в очень незначительных кол-вах.

Р. Нейман

70302. О комплексометрическом определении железа в целлюлозах. Филипп, Хойме (Zur komplexometrischen Eisenbestimmung in Zellstoffen. Philipp Burkart, Hoyme Horst), Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, **8**, № 1, 34—35 (нем.)

Авторы предлагают заменить распространенный колориметрич. метод определения железа в целлюлозе объемным, так называемым комплексометрич. способом титрования Эрделя и Флашка (микротитрование с этилендиаминтетрауксусной к-той). Приводятся описание анализа целлюлозы и результаты проверки метода параллельно с весовым и колориметрич. определениями. Преимуществами метода являются быстрота выполнения, более простое аппаратурное оформление, большая точность и лучшая воспроизводимость; относительные отклонения составляют 1,9% сравнительно с 3,3% — при колориметрич. определении. Метод может найти применение при анализе мерсеризационной и отжимной щелочей.

Р. Нейман

70303. Получение ацетатного шелка ацетилированием вискозного шелка парами уксусного ангидрида. XXII. Скорость переацетилирования, растворимость и абсорбция воды частично ацетилированными волокнами. Сакурада, Сакагути, Нагаи (ビスコース法人造纖維の氣相法酢化による酢酸人造纖維の造製．第 22 報．部分酢化纖維の再酢化速度，溶解性並びに吸水性．櫻田一郎，坂口康義，永井一弘），纖維學會

誌, Сэньи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, **12**, № 12, 855—860 (японск.; рез. англ.)

Измерение скорости переацетилирования, растворимости и абсорбции воды частично ацетилированными волокнами показало, что эти величины зависят не только от средней степени ацетилирования, но также и от условий ацетилирования. Следует полагать, что различное распределение ацетильных групп обусловлено условиями ацетилирования. Омыленные волокна, по-видимому, сохраняют некоторую степень первоначальной внутренней структуры. Приводится дискуссия механизма процесса ацетилирования с сохранением волокнистой структуры. Сообщение XXI см. РЖХим, 1956, 63432. А. Яшунская

70304. Объемное волокно акрилан. Дейвис (Hibulk acrilan. Davis S. Jack), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, **45**, № 19, 682—684 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 66841.

70305. Термообработка волокна винилон. Сакурада (ビニロンの熱處理．櫻田一郎), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 7, 52—53 (японск.)

Обычное волокно винилон, полученное из поливинилового спирта с последующим ацетилированием CH_2O, не растворяется в кипящей воде, но дает большую усадку. Для получения волокна с низкой усадкой формуют волокно из р-ра поливинилового спирта в водн. р-р Na_2SO_4 и затем подвергают термообработке при 210°, а затем ацеталируют. Полученное волокно нерастворимо в воде и дает усадку 2—3%, его называют винилином. Если у волокна, не подвергнутого термообработке, кристалличность составляет 20%, то после термообработки 60%. Ким Хван

70306. Свойства склеенных тканей. Эллиотт (Intrinsic advantages of bonded fabrics. Elliott G. H.), Skinner's Silk and Rayon Rec., 1957, **31**, № 1, 60—64 (англ.)

Быстрое развитие произ-ва тканей, склеенных по основе различными в-вами, объясняется их широким применением в произ-ве искусств. цветов, тканей для книжных переплетов, для изготовления текстильной обуви, защиты электропроводов, изготовления чемоданов, изделий из искусств. кожи и спец. фильтровальных тканей: склеенные ткани отличаются повышенной прочностью в продольном и поперечном направлении и дешевизной изготовления. Для склеивания предлагаются термопластичные волокна, вискоза или склеивающие в-ва типа латекса из натурального или искусств. каучука. А. Пакшвер

70307 П. Обработка синтетического волокна. Катаяма (合成纖維の後處理．法片山將道) [日東紡績株式會社, Ниттобосэки кабусики кайся]. Японск. пат. 8514, 24.11.55

При формовании волокна из р-ра полиакрилонитрила в диметилформамиде в C_4H_9OH наблюдается неполная коагуляция полимера. Предлагается формовать волокно в CH_3OH или смесь $CH_3OH + C_4H_9OH$, или волокно после формования обрабатывать указанными реагентами. Напр., свежесформованная нить проходит через две пары роликов и поступает на бобину. Между первым и вторым дисками нить вытягивается в 1,7 раза. Скорость прядения 40 *м/мин*, скорость приема нити 55 *м/мин*. Затем бобины с волокном поступают в отделочные ящики, куда подают C_4H_9OH (обработка 1 час), а затем CH_3OH (30 мин.). Затем волокно сушат, пропуская теплый воздух (т-ра 65°), а CH_3OH регенерируют. Ким Хван

70308 П. Способ производства объемного, шерстеподобного, извитого искусственного волокна (Verfahren zum Herstellen von voluminösen, wollähnlichen, krausen Kunstseidefäden od. dgl.) [Leo Ubbelohde]. Пат. ФРГ 949302, 20.09.56

Для получения искусств. волокна с хорошим устойчивым извитком к прядильному р-ру добавляют в-ва, полимеризующиеся в кислой среде и при нагревании. В случае вискозы можно добавлять 2% (от веса целлюлозы) предконденсат (резол) из 1 моля C_6H_5OH и 3 молей CH_2O. Волокно формуют по сухому или мокрому способу, одно- или двухванному, при сильной крутке нити, что достигается увеличением числа оборотов прядильной кружки или применением вращающихся фильер, с последующими обработками нити в куличе. Фиксация крутки и извитости происходит при завершении процесса поликонденсации предконденсата в процессе сушки или особой обработки при нагревании. Затем нить раскручивают до желаемого показателя по величине и направлению крутки в готовой нити. Р. Нейман

См. также: Сырье для получения волокон 70154. Обработка готового волокна 69965, 69968, 70150. Техника безопасности в произ-ве 70749.

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

70309. Исследование хлопковых технических семян (сообщение 1). Подольская М. З., Ган А. И., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 1, 5—9

Исследованы 132 образца хлопковых семян наиболее распространенных селекционных сортов средневолокнистого и тонковолокнистого хлопчатника по показателям опушенности, засоренности, содержанию ядра и абс. весу 1000 семян. С понижением промышленного сорта семян их опушенность и общая засоренность повышаются, а содержание ядра и абс. вес. 1000 семян уменьшаются. Семена с частичным развитием ядра (щуплые) резко отличаются от нормальных семян значительно меньшим (почти в 3 раза) содержанием ядра, а также низкой масличностью и меньшим абс. весом семян, поэтому авторы считают необходимым относить их к масличной примеси, а не к здоровым семенам, как это предусмотрено действующим стандартом. Г. Фрид

70310. Установка для дистанционного замера температур и определения содержания углекислого газа. Копейковский В. М., Щербаков В. Г., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 3, 7—9

Описана конструкция электротермометрич. установки, широко применяемой в элеваторных хранилищах зерна и использованной для определения т-ры масличных семян, хранящихся в силосах. Метод измерения т-ры основан на изменении омич. сопротивления проводника с изменением его т-ры. Установкой предусматривается также возможность отбора проб воздуха с помощью вакуум-насоса из межсеменных пространств различных слоев хранящихся семян. Обнаружение повышенного содержания CO_2 в результате роста интенсивности дыхания семян позволяет установить начало самосогревания значительно раньше повышения т-ры в данной точке. Г. Фрид

70311. Новые усовершенствования в конструкции шнековых прессов. Бернер (Recent developments in screw-press operations. Burner A. H.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 1, 4—7 (англ.)

70312. Жирные кислоты масла семян ***Pongamia glabra*****. Патхак, Дей** (Fatty acids of the seed fat of *Pongamia glabra*. Pathak S. P., Dey L. M.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1917 (англ.)

Найдено, что смесь жирных к-т масла семян *Pongamia glabra*, полученного экстракцией горячим ацетоном (выход 39,4%, кислотное число 2,1; сапонификационный эквивалент 289,3, йодное число 79,4), состоит (в %) из к-т: пальмитиновой 6,3; стеариновой 8,9; арахиновой 2,2; бегеновой 5,3; лигноцериновой 2,0; гексадекановой 0,6; олеиновой 46,2; линолевой 18,1; эйкозеновой 9,5; к-ты $C_{22}(-2H)$ 0,2; $C_{24}(-2H)$ 0,2, неомыляемых 0,5. Н. Любошиц

70313. Химическое исследование жирного масла из семян *Seseli indicum*. Фарук, Сиддика (Chemische Untersuchaung des Samenfettes von *Seseli indicum*. Farooq M. O., Siddiqui M. S.), Fette, Seifen, Anstrichmiittel, 1954, 56, № 11, 918—920 (нем.; рез. франц., англ., исп.)

Найдено, что в масле семян *Seseli indicum* содержится кумарин. Состав жирных к-т масла (в %): 6,18 пальмитиновой (т. пл. 59—61°), 30,96 олеиновой, 46,06 петрозелиновой (т. пл. 29—30°, ИЧ 89,5), 13,8 линолевой (тетрабромид, т. пл. 113—114°), 3 смоляной к-ты. Линоленовая к-та не обнаружена. В. Кашников

70314. Содержание фосфора в рафинированном соевом масле как критерий его качества. Бил, Ланкастер, Брекке (The phosphorus content of refined soybean oil as a criterion of quality. Beal R. E., Lancaster E. B., Brekke O. L.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, 33, № 12, 619—624 (англ.)

В полузаводских условиях исследована зависимость между условиями рафинации гидратированного и негидратированного соевого масла и качеством конечного продукта — дезодорированного масла (ДМ). Показано, что цветность рафинированного или отбеленного масла не является надежным критерием для предопределения качества конечного продукта — ДМ. Цветность ДМ и его стойкость против окисления находятся в тесной связи с содержанием в нем фосфора (Р). Лучшее качество ДМ достигается при наличии в нем $\geqslant 0{,}0002\%$, но $\leqslant 0{,}002\%$ Р. Меньшее содержание Р (при применении большего избытка щелочи и, следовательно, воды) оказывает отрицательное влияние на стойкость и — хотя и в меньшей степени — также на цветность ДМ. Превышение указанного максимума содержания Р оказывает более резкое влияние на цветность ДМ и в меньшей степени на его стойкость. Между содержанием золы и Р существует связь, что указывает на то, что в рафинированном масле Р находится в виде Na-соли и не улетучивается в ходе анализа при сжигании испытуемого образца; содержание золы может служить контрольным показателем содержания Р в ДМ, по крайней мере, при его содержании $\leqslant 0{,}002\%$. Кол-во токоферола, удаляемого в процессе нейтр-ции, зависит от кол-ва примененной щелочи, причем слабые щелочи удаляют меньше токоферола, что противоположно поведению Р при соответствующей обработке щелочью; небольшие кол-ва железа снижают стойкость масла, однако влияние железа существенно меньше в присутствии Р. Г. Фрид

70315. Оборудование для непрерывного производства дегидратированного касторового масла. Заточил (Zařízeni na kontinuální výrobu ricinového oleje dehydratovaného. Zatočil Gustav), Průmysl potravin, 1956, 7, № 11, 498—503 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Обсуждаются основные принципы непрерывного процесса дегидратации (дозировка катализатора, температурный режим, удаление продуктов р-ции и др.) с точки зрения его экономичности и качества готового продукта. Описаны конструкция оборудования по патенту автора, технологич. режим и его контроль, использование паров Даутерма в качестве теплоносителя, схемы размещения оборудования. Приведены производственные данные, анализы образцов готового продукта и их технологич. оценка. Г. Фрид

70316. О рафинации форпрессового и экстракционного черных хлопковых масел, полученных из хлопковых семян Краснодарского края. Павлов Г. М., Аришева Е. А., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 13, 15—21

В лабор. условиях исследовано влияние предварительной гидратации на щел. рафинацию форпрессового (ФМ) и экстракционного (ЭМ) черных хлопковых масел, а также влияние конц-ии щелочи и ее избытка. Предварительная гидратация ЭМ и ФМ не улучшает эффекта щел. рафинации по цветности РМ и снижает выход последнего. Отбелка позволяет довести масло по цветности до первого сорта. Рафинация ЭМ при различных конц-иях щелочи дала низкий выход и высокую цветность РМ. Опыты рафинации смесей ФМ и ЭМ в соотношениях 9 : 1; 7,5 : 2,5 и 5 : 5 показали, что только при высокой конц-ии щелочи (400 *г/л*) и большом ее избытке (300%) можно получить более светлое РМ, но при этом значительно снижается его выход, так что смешение ФМ и ЭМ нельзя считать целесообразным. Г. Фрид

70317. Способ бескислородного получения топленого свиного жира. Матеранская Н., Мясная индустрия СССР, 1957, № 1, 48—51

Указано, что для предохранения свиного жира от окислительной порчи во время длительного хранения необходимо не только хранение, но и вытапливание производить в атмосфере CO_2. Хранение образцов жира проводилось при 4, 18 и 40° в течение от 10 дней до 8 месяцев. На качество жира, вытопленного в атмосфере CO_2, не влияет т-ра хранения (18—40°), что позволяет исключить расход холода. Н. Соловьева

70318. Некоторые вопросы витаминизации жира. Кадыков Б. И. В сб.: Витаминизация пищ. продуктов. М., Пищепромиздат, 1956, 16—18

Добавление к жиру небольших кол-в некоторых в-в (фосфатиды, рибофлавин, смесь моно- и диглицеридов стеариновой к-ты, оксиполимеризованное масло) оказывает существенное влияние на процессы пищеварения, всасывания и использование жира организмом. Добавление в рацион рибофлавина, синтезируемого в процессе молочнокислого брожения, оказывает более благоприятное влияние на рост животных, чем добавление синтетич. рибофлавина. Молочнокислые закваски синтезируют также никотиновую к-ту (500—600 γ% при содержании в исходном молоке 80—100 γ%). Лецитин, токоферол и фосфатиды рекомендуется добавлять в рафинированные растительные масла. А. Войцеховская

70319. Колебания цветности и активности витамина А жиров боенских животных в зависимости от времени года. Даль (Jahreszeitliche Schwankungen der Farbe und der Vitamin A-Wirkung der Schlachttierfette. Dahl Olle), Z. Lebensmittel-Untersuch. und- Forsch., 1957, 105, № 3, 180-188 (нем.)

Исследовано изменение цветности говяжьего и конского жиров в зависимости от характера корма (а значит и от времени года) при исключении влияния других факторов (индивидуальных особенностей животного, возраста, пола, породы, упитанности и способа извлечения жира). Показано, что интенсивность цветности указанных жиров, измеренная фотоколориметрически, быстро возрастает в течение 1,5—2 месяцев после начала их пастьбы, достигает максимума в период август — октябрь, а затем начинает медленно уменьшаться. Максим. интенсивность цветности почти на 50% превышает ее миним. значение. Цветность конского жира интенсивнее цветности говяжьего Активность витамина А, установленная по приросту молодых крыс в сравнении с активностью ацетата ви-

тамина А (*транс-*, *транс*-формы), как стандартного препарата, также выше у конского жира, нежели у говяжьего, и даже в большей степени, чем этого можно ожидать из сравнительной интенсивности цветности этих жиров. Г. Фрид

70320. Проблема использования говяжьего жира. Витка (Zum Problem der Verwertung des Rindertalges. Wittka F.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 25, 737—740 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Говяжий жир не находит достаточного сбыта как пищевой продукт вследствие высокой т-ры плавления и плохих вкусовых качеств. Рекомендуется добавлять его к комбинированным кормам для животных, что широко практикуется в США. Указано, что обработкой жира можно получить пищевой продукт с т-рой плавления 37° и лишенный всех недостатков, присущих натуральному жиру. Ф. Неволин

70321. Открытие антиоксидантов методом хроматографии на бумаге. II. Гандер (Papierchromatographischer Nachweis von Antioxydantien. II. Gander K. F.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58**, № 7, 506 (нем.)

Указано, что метод хроматографии на бумаге неприменим для доказательства наличия антиоксидантов (бутилоксианизола) в неочищ. растительных жирах из-за присутствия в них природных антиоксидантов. Положительная р-ция с дихлорхинонхлорамидом на бутилоксианизол в неочищ. растительных жирах служит доказательством того, что они содержат неизвестные фенольные соединения. Часть I см. РЖХим, 1957, 21065. Т. Рудольфи

70322. Замечания по йодометрическому методу определения перекисного числа в пищевых жирах. Хадорн, Бифер, Зутер (Bemerkungen über die jodometrischen Verfahren zur Bestimmung der Peroxydrahl in Speiseölen. Hadorn H., Briefer K. W., Suter H.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1956, **104**, № 5, 316—323 (нем.)

Сравнивались различные методы определения перекисного числа (ПЧ) (Велера, Сулва (Sulv), Хадорна и Юнгкунца). Указано, что метод Хадорна и Юнгкунца для масел с ПЧ > 20 дает заниженные результаты по сравнению с другими методами. Большое влияние на результаты оказывает степень измельчения применяемого в анализе KJ. Наиболее точные результаты дает применение независимо от кол-ва (0,1—1%) тонкоизмельченного KJ. См. РЖХим, 1956, 79847. А. В.

70323. Указания по производству катализатора для гидрогенизации жиров. Гурняк (Wytyczne dla produkcji katalizatora do utwardzania tłuszczów. Górniak Jan), Przem. spożywczy, 1956, **10**, № 4, 169—171 (польск.)

Гидрогенизация масел на з-дах Польши осуществляется на Ni-катализаторе, который получается пиролизом формиата никеля, диспергированного в масле. Для характеристики активности катализатора введено так называемое «число активности», выражаемое понижением йодного числа гидрируемого масла в отношении к числу граммов Ni, применяемого в качестве катализатора. K. Betżecka

70324. О кислотах, получающихся при производстве жирных спиртов. Варламов В. С., Сипеева З. В., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 3, 21—22

Приведены данные о жирных к-тах (ЖК), образующихся в процессе окисления фракции синтина, выкипающей в пределах 245—320°, до жирных спиртов по методу, разработанному в Институте нефти АН СССР. Выделенные из возвратного синтина, масляничстого дистиллята и кубового остатка ЖК имеют следующие показатели: кислотное число (КЧ) 213, эфирное число 4,5, йодное число (ЙЧ) 39,3, карбонильное число (КРЧ) 43,5, неомыляемых — 9,6%. Выход дистиллированных при 1 *мм* рт. ст. ЖК (на израсходованный синтин) 11,5%, в том числе мыловаренных ЖК — 8,2%. Выход кубового остатка 9,1% с КЧ 2,1; ЙЧ 57,6; КРЧ 94,8; гидроксильным числом 12,9. И. Вольфензон

70325. Хроматографическое разделение жирных кислот на колонке для аналитических целей. Капитель (Die Säulenchromatographische Trennung von Fettsäuren für analytische Zwecke. Kapitel W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58**, № 2, 91—94 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для разделения жирных к-т при помощи хроматографии применяется хроматографич. колонка, в которой находится кизельгур, пропитанный дихлордиметилсиланом и насыщенный парафином. В рубашку колонки подают воду с т-рой 35°. Вымывающий р-р фильтруется по 2 *мл* в сосуд, откуда он передается в титровальный стакан и титруется в токе N_2 води. 0,01 н. NaOH по бромтимолсинему. Титровальный стакан освобождают при помощи вакуума и засасывают вновь щел. р-р. Смесь жирных к-т (пальмитиновой и стеариновой) наносят в верхнюю часть колонки и вымывают р-ром смеси ацетон — вода, насыщенной парафином (содержание ацетона в смеси 20—85% в зависимости от длины углеродной цепи к-ты). Таким образом отделяют ненасыщ. к-ты (олеиновую, линолевую, линоленовую) друг от друга и от насыщ. (стеариновой). Олеиновая и пальмитиновая к-ты не разделяются. При разделении небольших кол-в жирных спиртов в фильтрате произведено их окисление CrO_3 в р-ре CH_3COOH в соответствующие жирные к-ты. Т. Р.

70326. Графическое изображение изменения веса материалов, находящихся в виде тонких слоев посредством фильмографа. Кауфман (Die graphische Darstellung der Gewichtsveränderung dünner Schichten mit Hilfe eines Filmographen. Kaufmann H. P.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58**, № 10, 844—847 (нем.)

Свежее сливочное масло с нормальной влажностью теряет 4,5% влаги в течение 2—3 час. при пропускании воздуха со скоростью 5 *л/час* (20°). Остаточная влажность (14%) прочно удерживается в масле. В тех же условиях сливочное масло с влажностью 36% теряет 21% влаги в течение 6 час. и остаточная влажность также ~ 14%, несмотря на продолжавшееся пропускание воздуха. Такие же определения проведены со свежим маргарином и с маргарином, хранившимся 10 месяцев в холодильной камере. Определения прироста веса в процессе самоокисления высыхающих масел (тунгового, льняного), не подвергнутых предварительной обработке, также после их предварительной термич. обработки в присутствии воздуха и азота, показали, что прирост веса необработанных масел происходит быстрее, нежели у полимеризованных масел. При этом образование пленки у необработанного льняного масла обнаружено после прироста веса на 16%, а у полимеризованного — после прироста веса на 6%. Проведены также определения убыли веса от потери влаги туалетным и ядровым мылом, кремом, стиральными порошками и прироста веса глицерином вследствие гигроскопичности. Подробно описана конструкция прибора (фильмографа). Г. Фрид

70327. Современные установки для непрерывной дезодорации жиров. Файнберг Е. Е., Товбин И. М., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 3, 18—20

Приведены схемы и описание установки Гирдлера для полунепрерывной дезодорации жиров и непрерывнодействующей дезодорационной установки Олье. Г. Фрид

70328. Мероприятия для экономии пара в непрерывном дезодораторе. Вернуа (Baßnahmen zur

Dampfersparnis bei kontinuierlichen Dämpfern. Vernois G.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 3, 54—55 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для экономии пара при дезодорации масел рекомендуется непрерывный дезодоратор, работающий по принципу противотока, снизу которого подается пар, сверху масло. Дезодоратор представляет колонну из двух, лежащих одна на другой частей, между которыми находится пароструйный компрессор. Рекомендуется в нижней части колонны держать вакуум ~ 4—6 *мм* рт. ст., в верхней части ~20 *мм* рт. ст.; т-ру паров для затвердевающих растительных масел 204—246°. В непрерывном дезодораторе по сравнению с периодическим продолжительность пропарки при равных т-рах уменьшается в 10,7 раз. Н. Фрумкина

70329. Технический прогресс в области производства туалетных мыл. Цильске (Technische Fortschritte auf dem Gebiete der Feinseifen-Herstellung. Zilske H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58**, № 9, 792—795 (нем.)

Обсуждаются преимущества новой конструкции пилировочных вальцев и шнекпресса фирмы Miag. Рассмотрены различные факторы, влияющие на качество туалетного мыла. Ф. Неволин

70330. Новые виды мыла. Люринг (Reform-Seife. Lüring W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 22, 633—635 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Новый вид мыла, соответствующий современному оборудованию, должен обладать удобством для ручной стирки, высоким пенообразованием, неспособностью к значительному образованию Са-солей, и в особенности, свойством плавающего мыла. Такими свойствами обладает охлажденное не пилированное мыло с добавками. Образование порошкообразных солей на мыле предупреждают уменьшением влажности, подходящим жировым составом, быстрым охлаждением и наполнением мыла воздухом для сообщения одновременно способности плавать. Этим достигается также связность, пластичность, меньшая усушка, лучшая фиксация отдушек, меньшая истираемость и размягчаемость в горячей воде (уменьшение теплопроводности) и более светлая окраска мыла из-за изменившихся благодаря воздуху условий светопреломления. Из подсушенной мыльной основы с фосфатами можно изготовить мыло «люкс» с 50% жирных к-т. (77 ч. 65%-ного мыла смешивают с 23 ч. добавок, жидких при нагревании, способных кристаллизоваться в микрокристаллы при быстром охлаждении). Г. Ш.

70331. Как варить хорошую основу. Франке (Wie siede ich eine gute Grundseife? Franke Bernhard), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 24, 717 (нем.)

70332. Заменители кокосового масла. Трамази, Бхатти (Coconut oil substitutes. Tramazi Sultan Ahmad, Bhatti Anwar Ali), Soap and Chem. Specialties, 1956, **32**, № 10, 43—45, 201 (англ.)

Изучена возможность замены кокосового масла (КМ) в произ-ве туалетных мыл (М) другими растительными маслами. Образцы М были изготовлены холодным способом с различным содержанием КМ в рецептуре. Показано, что для обеспечения хорошей пенообразующей и моющей способности М они должны содержать 50% КМ в жировой основе, а остальные 50% могут состоять из арахисового, кунжутного и касторового масел. В этом случае М содержит незначительные кол-ва свободной щелочи и нейтр. жира при содержании жирных к-т в требуемых пределах. М, полученное холодным способом, уступает пилированному М по содержанию влаги и жирных к-т: в первом случае содержание влаги 9,6—14,6%, а жирных к-т 65,27—69,25%, а в пилированном М содержание влаги 6,72—7,49% и жирных к-т 79,91—81,23%. При хранении образцов М в течение года отмечено снижение влажности с 9,6—14,6% до 8,1—10,8%, изменения содержания нейтр. жира, свободной щелочи и жирных к-т не обнаружено. Г. Фрид

70333. Микробиологическое образование пятен на мыле. Холло (Mikrobielle Fleckenbildung bei Seifen. Holló J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58**, № 9, 739—740 (нем.)

При хранении мыла в дождливую весеннюю и летнюю погоду на нем образуются темные пятна. Эти пятна обусловлены присутствием аэробных микробов, развивающихся только на поверхности мыла. Они размножаются при относительной влажности воздуха ⩾ 90% и растут только на слишком влажной поверхности. Анализ стружки мыла, снятой с поверхности кусков мыла (с пятнами и без пятен), показал, что она содержит соответственно (в %): воды 42,5 и 25,8; свободных жирных к-т 5,80 и 0,67; нелетучих жирных к-т 1,43 и 0,23. 1 *кг* мыла с пятнами содержал 160 *мг* железа, а мыло без пятен 80—40 *мг*. Пятна появляются при отсутствии свободной едкой щелочи на поверхности мыла. Высокое содержание железа способствует прогорканию мыла и тем самым исчезновению свободной щелочи. В присутствии соединений серы, напр. 0,1% гидросульфита Na или 0,2% тиосульфата Na, не происходит образования темных пятен. Ф. Неволин

70334. Медицинские мыла. Тум (Medizinische Seifen. Tum Joh.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 20, 565 (нем.)

Вводимые в мыла медицинские препараты должны быть сначала смешаны с пережиривающими средствами, а затем уже добавлены к мылу перед его механич. обработкой. Мыла из насыщ. жирных к-т (ЖК) обладают высокой дезинфицирующей способностью (ДС), а мыла из ненасыщ. ЖК почти не обладают ДС. ДС мыла из насыщ. ЖК повышается с возрастанием мол. веса ЖК, за исключением того, что мыло из пальмитиновой к-ты обладает большей ДС, чем мыло из стеариновой к-ты. Ф. Неволин

70335. О значении величины pH мыла. Бич (How important is your soap's pH. Beach Willis J.), Safety, Mainten, and Prod., 1956, **111**, № 6, 50—52 (англ.)

Обсуждается влияние мыла на кожный покров. Указано, что гидролитич. щелочность мыла не оказывает существенного влияния на кожу, после смывания мыла водой на коже очень скоро устанавливается нормальная величина pH (5,5—6,5). Большее значение имеют щелочи, входящие в моющие средства в качестве наполнителей. Более раздражающее действие на кожу оказывают мыла низкомолекулярных к-т, имеющие меньшую величину pH, чем мыла высокомолекулярных к-т с более высоким pH. Ф. Неволин

70336. Лабораторный метод определения диаграмм состояния мыла по Мак-Бену. Лури (Laboratoriumsmethode zur Bestimmung der Seifen-Diagramme nach McBain. Loury M.), Fette, Siefen, Austrichmittel., 1956, **58**, № 9, 741—747 (нем.)

Приводится подробное описание методов работы, анализа и аппаратуры по определению различных фаз мыла. Ф. Неволин

70337. О некоторых тенденциях на рынке синтетических моющих средств. Брус (Some market trends in synthetic detergents. Bruce C. F.), Chem. Prod., 1957, **20**, № 2, 53—55 (англ.)

70338. Возможности производства синтетических моющих средств в Индии. Бхаттачария (Possibilities of manufacturing syndets in India. Bhattacharya R.), Indian Soap J., 1956, **22**, № 6, 123—125 (англ.)

Рекомендуется организовать произ-во синтетич. моющих средств на основе продуктов переработки

касторового масла (ундециленовая к-та, гептиловый альдегид, себациновая к-та и др.). Ф. Неволин

70339. **Возможность развития промышленности синтетических моющих средств в Индии; технологические процессы. Бисвас** (Immediate possibilities of development of syndets industry in India, with indications of manufacturing processes. Biswas A. K.), Indian Soap J., 1956, **22**, № 6, 130—133 (англ.)

В Индии практически пром-сть синтетич. моющих средств (МС) не существует, ежегодно вырабатывается только 6000 *т* сульфированного касторового масла. Потребность текстильной пром-сти в МС выражается в 5000—10 000 *т* ежегодно. Ввиду отсутствия достаточных ресурсов нефтепродуктов рекомендуется развивать пром-сть МС на жировой основе (сульфированные моноглицериды, жирные спирты). Ф. Неволин

70340. **Возможность срочного развития промышленности синтетических моющих средств в Индии; процесс производства. Годредж** (Immediate possibilities of development of syndets industry in India with indication of manufacturing process. Godrej B. P.), Indian Soap J., 1956, **22**, № 6, 134—137 (англ.)

Индия в настоящее время должна импортировать алкилбензол для произ-ва синтетич. моющих средств. Сульфирование алкилбензола и последующие операции могут производиться в Индии. Указано, что синтетич. моющие средства найдут применение преимущественно в пром-сти, а в домашнем быту сохранит свое значение мыло, так как в Индии в большинстве мест вода мягкая, мыло стоит дешевле и сырье для произ-ва мыла имеется внутри страны. Ф. Неволин

70341. **Особенности промышленности синтетических моющих средств. Кане** (Some features of the syndet industry. Kane J. G.), Indian Soap. J., 1956, **22**, № 6, 138—140 (англ.)

Указывается различие в исходном сырье и технологии изготовления мыла и синтетич. моющих средств. В Индии начинает развиваться произ-во синтетич. моющих средств на импортном сырье (хлорангидриды жирных к-т, жирные спирты, этаноламины и окись этилена). Сульфирование, нейтр-ция и последующие операции производятся на местных предприятиях.
Ф. Неволин

70342. **Непрерывный процесс приготовления паст синтетических моющих средств. Хьюбер, Бейкер, Шмидт** (A continuous process for synthetic detergent slurries. Huber Harold E., Jr, Baker Peter J., Schmidt P. B., Jr), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 2, 57—60 (англ.)

Описаны сульфирование алкилбензола 20%-ным олеумом и последующие операции. Сульфирование проводят в спец. реакторе. Алкилбензол проходит через кольцевое пространство и поступает в зону р-ции. К-та инжектируется через ряд отверстий, расположенных на различной высоте на оси, или проходит через охлаждающую рубашку. В 1-й зоне подается только $^1/_4$ потребной к-ты, и р-ция здесь проходит при большом избытке алкилбензола, служащим разбавителем. Благодаря этому и интенсивному перемешиванию исключаются резкое повышение т-ры и местные перегревы. Через отверстие, расположенное на $^1/_4$ высоты реакционной зоны, вводится еще $^1/_4$ потребной к-ты и на $^1/_2$ высоты добавляют остальное кол-во к-ты. Глубина сульфирования достигает 85—95% в зависимости от т-ры р-ции и соотношения к-ты к алкилату. Оптимальной т-рой считают $\sim 25°$. Чтобы повысить глубину сульфирования до 98—99%, необходима дополнительная выдержка без перемешивания и нагревания в течение 40 мин. Разбавление сульфированного продукта водой производят в аппарате, аналогичном с сульфуратором. Т-ра при этом процессе 55°. Отстаивание происходит в спец. баке в течение 4 час. при 55°. Верхний слой содержит 86—88% сульфокислот, а отработанная к-та имеет конц-ию 82—83%. Нейтр-цию производят в таком же аппарате, как и сульфуратор при охлаждении водой (20°). После нейтр-ции получают пасту, содержащую 0,3% несульфированного продукта, 45,5% сульфоната натрия, 6,6% Na_2SO_4 и 47,6% воды. Ф. Неволин

70343. **Непрерывное сульфирование при производстве синтетических моющих средств.**— (Continuous detergent sulfonation.—), Soap and Chim. Specialties, 1957, **33**, № 1, 119, 121, 123 (англ.)

Олеум и алканы непрерывно инжектируют в 1-й реактор, который снабжен змеевиками и мешалкой. Олеум и алканы поступают в сульфированный продукт, благодаря чему теплота р-ции поглощается большой массой и тем самым исключаются местные перегревы и упрощается система охлаждения, что дает возможность вести р-цию при более высокой т-ре ($\sim 50°$). В 1-м реакторе глубина сульфирования достигает 95%. Из 1-го реактора масса перетекает во 2-й, где производится дополнительное перемешивание при т-ре на 5—10° выше, чем в 1-м реакторе. Из 2-го реактора смесь поступает в 3-й, где производится непрерывное разбавление смеси водой, после чего она поступает в 4-й реактор, где происходит непрерывное разделение сульфокислот и разб. H_2SO_4. В 5-м реакторе происходит непрерывная нейтр-ция сульфокислот, причем они поступают уже в нейтрализованную массу, благодаря чему теплота р-ции поглощается большой массой продукта и устраняется резкое местное повышение т-ры. Ф. Неволин

70344. **Моющие и дезинфицирующие средства типа четвертичных аммониевых соединений. Боровский** (Quaternary ammonium type detergent-sanitizers. Borowsky Harry H.), Soap and Chem. Specialties, 1956, **32**, № 3, 157, 159, 161, 165 (англ.)

Четвертичные аммониевые соединения (АС) обладают хорошей бактерицидной способностью, но плохим моющим действием. В целях получения продукта, который бы одновременно мыл и дезинфицировал, АС смешивают с неионогенными моющими средствами (МС). Последние способствуют также введению в композицию щел. солей. Бактерицидное действие АС увеличивается с повышением величины pH. Для повышения pH вводят фосфорные соли, которые одновременно служат и водосмягчающими средствами. Продукты подобного рода выпускают либо в жидком виде, либо в виде порошков. Жидкие продукты содержат 10% АС и 10—20% МС. В таких продуктах растворяется $\leqslant 3\%$ фосфатов. В порошкообразных продуктах содержится 5% АС, 5% МС. Примерная рецептура порошкообразного продукта: АС (50%-ное) 10 ч., МС 5 ч., тетрапирофосфат натрия 50 ч., сода 3 ч., бикарбонат натрия 31 ч., краска и отдушка < 1 ч.
Ф. Неволин

70345. **Дезинфицирующие, дезодорирующие и чистящие средства.**— (Disinfectants, deodorants, fumigants and cleaners.—), Bull. Amer. Railway Engng Assoc., 1956, **58**, № 532, 415—422 (англ.)

Обзорная статья. Ф. Неволин

70346. **Специальные моющие средства для автомобилей. Дейвидсон** (Specialties for the motorist. Davidsohn A.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1956, **29**, № 9, 1017—1021 (англ.)

Рекомендованы рецептуры спец. препаратов: для мытья кузовов автомобилей, для полировки автомобилей, для очистки стекол автомобилей, против запотевания стекол автомобилей и безводн. моющего средства для рук. Ф. Неволин

70347. **Исследование процесса стирки. Вак, Ван-Нюффел** (La recherche scientifique dans la domaine de la blanchisserie. Vaeck S. V., Van Nuf-

fel A.), Ind. chim. belge, 1956, 21, № 4, 359—368 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Указано на неудовлетворительность оценки результатов стирки по отражательной способности выстиранной ткани, выраженной в процентах к отражательной способности чистой ткани. Рекомендуется оценивать результаты стирки по конц-ии загрязнений, пользуясь ф-лой Кубелки — Мунк. Для определения зависимости удаления загрязнений от продолжительности стирки предлагается пользоваться ур-нием Бэкона — Смита. Процесс удаления загрязнений подчиняется одним и тем же законам, независимо от способа механич. воздействия. Влияние силы механич. воздействия на скорость удаления загрязнений не велико, за исключением первых минут стирки. Процесс повторного отложения загрязнений на ткань также зависит от величины механич. воздействия, оно не должно быть слишком большим. Чем дольше продолжается стирка и чем меньше воды, тем в большей степени происходит повторное отложение загрязнений, поэтому две последовательные стирки лучше удаляют загрязнения, чем одна стирка при той же общей продолжительности. Удаление загрязнений наиболее быстро происходит в первые минуты стирки. Ф. Неволин

70348. Физическая характеристика моющих средств применительно к их практической оценке. Мукерджи (The physical characteristics of detergents in relation to their practical performance. Mukherjee S. K.), Indian Soap J., 1956, 22, № 6, 126—129 (англ.)

70349. Анализ моющих средств. Валле (Zur Analyse der Reinigungsmittel. Vallée J.), Fette, Seifen, Austrichmittel, 1956, 58, № 9, 740—741 (нем.)

Краткое изложение некоторых усовершенствований в методах анализа поверхностноактивных в-в. Ф. Неволин

70350. Реакции воды, содержащей железо со щелочами, фосфатами и синтетическими моющими веществами. Ольденрот (Verhalten von eisenhaltigem Wasser gegen Alkalien, Phosphate und konfektionierte Waschmittel. Oldenroth O.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 4, 225—229 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Одной из причин недостаточной белизны ткани после стирки является адсорбция ею железа (I) из воды. Бельевые загрязнения также содержат до 32 *мг* I на 1 штуку нижнего белья. Для связывания I в процессе стирки поставлены лабор. опыты с применением воды, содержащей 2 *мг/л* I без или с добавлением порознь р-ров соды (3 *г/л*), метасиликата (2 *г/л*), триполифосфата (2 *г/л*), пирофосфата (2 *г/л*). Образцы ткани обрабатывают 20 раз при 30, 60 и 90° (по 15 мин.). Найдено, что наибольшее пожелтение вызывает вода с добавлением соды, затем вода без добавок и вода с метасиликатом. Фосфаты, особенно пирофосфат, дают значительно меньшее пожелтение. При отбелке ткани в-вами с активным кислородом отмечено вредное действие I, содержащегося в воде на прочность ткани, в особенности при 90°. Добавление фосфатов связывает I и сводит деполимеризацию волокон до ничтожных размеров. Исследование действия фосфатов в р-рах H_2O_2 в щел. среде показало, что они ускоряют отщепление кислорода вопреки литературным данным об их стабилизирующем действии на H_2O_2. Наибольшей способностью связывать I в мягкой воде обладает $Na_4P_2O_7$, $Na_5P_3O_{10}$ проявляет свое действие при конц-иях 0,5—1 *г/л*. В жесткой воде лучшие результаты достигнуты при конц-ии фосфатов 3 *г/л*. При вытеснении I из специально обработанной хлопковой пряжи наибольшей связывающей способностью обладают р-ры фосфатов без добавок соды при pH 9,2—9,7. Лабор. и практич. опыты связывания I в мягкой и жесткой воде с применением продажных смягчающих и моющих препаратов, дают различные результаты в зависимости от состава, жесткости воды и пр. Г. И. Шураев

70351. Применение меченых атомов для оценки моющей способности. Манос (Radioactive tracer techniques in fabric washing studies. Manos Christos), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 7, 31—32, 46 (англ.)

Очень небольшое кол-во радиоактивного углерода смешивают с небольшим кол-вом минер. масла и этой смесью натирают поверхность кружочка ткани. Последняя операция выполняется спец. машиной. Радиоактивное загрязнение на каждом кружочке ткани измеряют счетчиком Гейгера. Для стирки каждого кружочка берут 7 *мл* моющего р-ра. Стирка производится в спец. стиральной машине. Выстиранные кружочки ткани отжимают в течение 5 мин. между листами фильтровальной бумаги, затем сушат, после чего с помощью счетчика Гейгера измеряют кол-во оставшегося радиоактивного загрязнения. Ф. Неволин

70352. Усовершенствование метода определения моющей способности. Часть I. Смит, Тейлор (Development of a detergent test. Part I. Smith W. B., Taylor A.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1955, 6, № 2, 96—107 (англ.)

Для определения моющей способности пользуются методом мытья загрязненных тарелок. Загрязнение может быть естественным или искусственным. Моющий эффект выражается числом вымытых тарелок при полном исчерпывании моющего средства (до прекращения пенообразования). Описывается организация проведения опытов и обработка эксперим. данных. Ф. Неволин

70353. Усовершенствование, оценка и сбыт шампуней. Пауэрс (Development, evaluation and marketing of shampoos. Powers D. H.), Drug and Cosm. Ind., 1956, 79, № 6, 768—769, 849—851 (англ.)

Определение пенообразовательной способности и пеноустойчивости шампуней, приготовленных из мыла и различных синтетич. моющих средств, следует производить как в мягкой, так и жесткой воде, а также в присутствии в-в, обычно находящихся на волосах (жир, пот и т. д.). Ф. Неволин

70354. Оценка чистящих средств для унитазов. Швейцер, Багшоу (Evaluation of toilet bowl cleaners. Schweitzer Paul, Bagshaw Jay F.), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 11, 129—131, 174, 185 (англ.)

Испытания проводят на фарфоровых пластинках (на которые в качестве загрязнения наносятся р-р хлорного железа) измерением отражательной способности до и после чистки. Ф. Неволин

70355. Бактериологические исследования с поверхностноактивными моющими средствами. Дёлль (Bakteriologische Untersuchungen mit oberflächenaktiven Waschmitteln. Döll W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel., 1956, 58, № 9, 778—779 (нем.)

Установлено, что синтетич. моющие средства: а) смесь первичных алкилсульфатов и алкилбензолсульфоната; б) смесь алкиларилсульфоната и сульфированного продукта конденсации жирных к-т при конц-ии 0,025 и 0,25% активного в-ва подавляют рост грамположительных бактерий и не действуют на грамотрицательные. Ф. Неволин

70356 П. Способ очистки и обесцвечивания растительных масел, экстрагированных из жмыха растворителями (Procédé de purification et de décoloration d'huiles végétales extraites des tourteaux par des

solvants) [Montecatini (Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica]. Франц. пат. 1115293, 23.04.56

Масла, особенно оливковое масло из выжимок, полученное экстракцией р-рителями, напр. CS_2, содержащее до 65% свободных к-т и примеси неомыляемых в-в, растворяют при т-ре ~ 20° в подходящих р-рителях, напр. CH_3OH и (или) C_2H_5OH и (или) их гомологах, отфильтровывают нерастворимые в-ва, прибавляют глицерин (I) в отношении 1 : 1 к кол-ву взятого масла и нагревают с обратным холодильником 1—2 часа при т-ре кипения спирта. Отделяют выделившиеся нерастворимые примеси, отгоняют спирт и отделяют нижний слой I. Масло обесцвечивают известным способом, напр. 4%-ным р-ром H_2O_2 и этерифицируют I. В. Красева

70357 П. Рафинация мисцеллы. Фолзенлоген (Miscella refining. Folzenlogen Robert G.) [The Procter & Gamble Co. of Canada]. Канадск. пат. 509520, 25.01.55

В процессе рафинации мисцеллы перемешивание ее с водн. р-ром щелочи рекомендуется проводить в присутствии по крайней мере одного недиссоциирующего компонента (НК), жидкого при 27° (неполного простого эфира многоатомного спирта с 2—3 гидроксилами и 2—8 атомами С), напр. полигликоля с ≥2 остатками гликоля, каждый из которых содержит 2—4 атома С, или полипропиленгликоля с мол. в. ~ 400. Водородные атомы обоих гидроксилов полигликоля могут быть замещены алкильными группами с 1—18 атомами С. В. Белобородов

70358 П. Способ обработки жмыхов для извлечения из них масла с низкой кислотностью. Фабер (Procédé de traitement des grignons frais et autres pour l'obtention d'une huile lampante peu acide. Fabre René). Франц. пат. 1115253, 23.04.56

Жмыхи (Ж) или другие содержащие жир твердые материалы помещают в экстрактор (Э), установленный над испарителем, из которого пары р-рителя поступают в верхнюю часть Э, над которым находится охлаждающий змеевик. Горячий конденсат протекает через слой Ж и вместе с извлеченным маслом стекает в испаритель. После 2—3 час. работы аппарата масло, содержащееся в Ж, полностью экстрагируется. Для удаления р-рителя, пропитывающего Ж, в верхнюю часть Э подают пар, который выдувает р-ритель в испаритель. Вся операция занимает в 4 раза меньше времени, чем при применении обычных методов, позволяет лучше использовать тепло, сокращает потери р-рителя и позволяет избежать соприкосновения с воздухом. В. Красева

70359 П. Способ получения твердых восков (Procédé pour la préparation de cires dures) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1108977, 19.01.56

Твердые воска получают этерификацией смесей высокомолекулярных жирных к-т с многоатомными спиртами, имеющими ≥ 3 гидроксильных групп. Этерификацию проводят так, чтобы осталась свободная OH-группа, которую затем вводят в р-цию с соединением, имеющим 2 функциональные группы, разделенные ≥ 2 атомами С, не содержащими двойных связей, лучше двуосновными к-тами или их производными и (или) диизоцианатами. Примеры. 1. 760 ч. к-т, полученных окислением хромовой смесью буроугольного воска, 134 ч. триметилолпропана и 0,9 ч. H_2SO_4 в виде 20%-ного водн. р-ра нагревают при 120° до тех пор, пока кислотное число (КЧ) не станет постоянным. Охлаждают до 90°, вводят при перемешивании 80 ч. гексаметилендиизоцианата и оставляют на 1 час при 120—130°. Получают очень твердый прозрачный воск с т. плавл. 76°. 2. Нагревают 1080 ч. смеси к-т, полученных из отвержденного рапсового масла с 136 ч. пентаэритрита при 200° до постоянного КЧ продукта. Охлаждают до 150°, прибавляют 75 ч. адипиновой к-ты и нагревают при 150—170° до постоянного небольшого КЧ. Получают твердый прозрачный воск с т. капл. 69°. 3. 760 ч. к-т, полученных окислением хромовой смесью буроугольного воска, 106 ч. бутантриола-1,2,4 и 0,8 ч. $C_6H_5SO_3H$ нагревают при 120° до установления постоянного КЧ. Охлаждают до 90°, прибавляют 80 ч. гексаметилендиизоцианата и нагревают 1 час при 120—130°. Получают очень твердый бесцветный воск с т. капл. 80°. Вместо к-т из буроугольного воска можно применять соответствующее кол-во смеси к-т, полученных окислением парафина с т. кип. 350° и повышенной т-рой плавления. В. Красева

70360 П. Детергенты. Грифо (Détersifs. Grifo Richard A.) [General Analine & Film Corp.]. Франц. пат. 1083752 12.01.55 [Teintex, 1955, 20, № 7, 589 (франц.)]

Новый детергент содержит соединение общей ф-лы $RO[CH_2CH(X)O]_n SO_3M$, где R — алкарил или алкил, содержащий ≥10 атомов С и имеющий несколько боковых цепей, X — H или CH_3, M — одновалентный солюбилизирующий катион, $n = 1—8$. Таким в-вом может быть NH_4-соль сернокислого эфира в-ва, полученного конденсацией 1 моля тридеканола с 2 молями окиси этилена или 1 моля изооктил- или нонилфенола с 4 молями окиси этилена. Кроме того, детергент содержит 5—50 вес.% одной или нескольких водорастворимых солей многовалентного металла, напр. бромид, хлорид, сульфат или нитрат Mg, Ca, Al или Fe. В. Красева

70361 П. Твердые смеси, содержащие мочевину и полиоксиэтиленовые эфиры смоляных спиртов. Баркер (Solid compositions containing urea and polyoxyethylene ethers of resin alcohols. Barker George E.) [Atlas Powder Co.]. Пат. США 2724700, 22.11.55

Патентуется смесь, представляющая собой твердый продукт взаимодействия 30—90 ч. мочевины и 10—70 ч. полиоксиэтиленового эфира смоляного спирта (гидроабиетилового спирта), содержащего ≥4 (лучше от 8 до 20) оксиэтиленовых групп, связанных с 1 молекулой спирта, и имеющего жидкую или воскоподобную консистенцию. Смоляные спирты входят в состав копалов, экстракционной или живичной канифоли и получаются преимущественно гидрированием. Полиоксиэтиленовые эфиры смоляных спиртов получаются при непосредственном добавлении окиси этилена под давлением при повышенной т-ре в присутствии катализатора к спиртам. Способ получения смеси заключается в перемешивании твердой молотой или расплавленной мочевины с эфиром, смешивании мочевины с эфиром и водой; содержание воды составляет 50% от смеси, образующей гранулы при высыхании разбрызгиваемой пасты. Охлажд. твердая масса может быть отпрессована. Твердая смесь может быть получена в форме гранул при смешивании эфира с ≥50% щел. моющих в-в; фосфатов, силикатов, боратов или карбонатов Na. Содержание смеси эфира и мочевины в этом случае ≥ 3%. Напр., 50 *г* мелкораздробленной мочевины смешивают при 40—50° с 50 *г* полиоксиэтиленового эфира, полученного добавлением 60 ч. окиси этилена к 100 ч. продажного гидроабиетилового спирта. Смесь образует компактную массу, через 24 часа масса становится твердой и может быть превращена в хлопья. Б. Киселев

70362 П. Твердые составы, содержащие простые полиоксиэтиленовые тиоэфиры и мочевину. Баркер (Solid compositions containing polyoxylethylene

thioethers and urea. Barker George E.) [Powder Co.]. Пат. США 2724699, 22.11.55

Твердый детергент состоит из мочевины и ⩾10% жидкого или воскоподобного полиоксиэтиленового тиоэфира ф-лы $RS(CH_2CH_2O)_nH$ (R — незамещ. алкил с 12—20 атомами С, n — число, равное $^2/_3$ от кол-ва атомов С в R); в частности детергент содержит 30—90 ч. мочевины и соответственно 70—10 ч. тиоэфира указанной ф-лы, в которой R — *трет*-додецил и $n \geqslant 8$. Детергент может также содержать ⩾50% щел. моющего средства (фосфата, силиката, •бората или карбоната Na) и ⩾3% указанной смеси мочевины с тиоэфиром. Для изготовления детергента тиоэфир вводят в расплавленную мочевину, смешивают и охлаждают до затвердевания или же смешивают компоненты в присутствии воды и высушивают р-р в распылительных сушилках. А. Жданов

70363 П. Синтетические моющие средства в форме кусков на основе жирных спиртов (Pain détergent à base d'alcool gras) [Sinnova ou Sadic]. Франц. пат. 1111670, 2.03.56

Синтетические моющие средства в форме кусков готовят из смеси сульфированных жирных спиртов группы $C_{12}-C_{14}$ (50—90%) и группы $C_{16}-C_{18}$ (50—10%). Содержание влаги в конечном продукте ⩽7%. Обработку производят на обычных машинах для произ-ва туалетного мыла. Ф. Неволин

70364 П. Смачивающие вещества (Wetting agents) [Durand and Hyguenin A.-G.]. Англ. пат. 730461, 25.05.55

Водные эмульсии, обладающие высокой смачивающей способностью, получают из смачивающего в-ва, представляющего собой смесь водонерастворимого нейтр. триалкил- или триалкоксиалкилового эфира фосфорной к-ты и водорастворимого поверхностно-активного в-ва (соли алкиларилсульфокислоты с 3—14 атомами С в алкильной цепи; соли сульфокислот эфиров органич. поликарбоновых к-т; соли сульфатов жирных спиртов или олефинов, содержащих 8—18 атомов С в цепи; соли продуктов конденсации жирных к-т с 11—17 атомами С в цепи, где карбоксильная группа блокирована этерификацией или амидированием окси- или аминосоединениями, содержащими сульфо- или карбоксильную группу; соли производных сульфированного имидазола, содержащего алифатич. радикал с 8—18 атомами С, присоединенный к кольцу в положении 2; соли четвертичных аммониевых соединений, содержащих 8—18 атомов С в цепи; соли аминов с 17 атомами С в цепи). Пример: 100 ч. N : N-диэтил-N-метил-N'-олеил-этилендиаминметилсульфата или 2-гептадецилбензимидазолсульфоната смешивают с 40 ч. воды и 20 ч. трибутилфосфата. Ф. Неволин

70365 П. Способ получения поверхностноактивных продуктов сульфирования. Пюшель (Verfahren zur Herstellung oberflächenaktiver Sulfonierungserzeugnisse. Püschel Fritz). Пат. ГДР 11825, 25.06.56

Поверхностноактивные в-ва получают обработкой тетрагидрофуриламидов жирных, смоляных, нафтеновых к-т или их смесей сульфирующими агентами, содержащими связывающие воду добавки, с последующей нейтр-цией продуктов р-ции органич. или неорганич. основаниями. Напр., 250 *г* тетрагидрофурфуриламидов жирных к-т кокосового масла, полученных нагреванием соответствующих к-т с тетрагидрофурфуриламином до 160° с одновременной отгонкой воды, сплавляют при 45° и перемешивании с 320 *г* $ClSO_3H$ (при ⩽45° в начале и ⩽35° к концу прибавления $ClSO_3H$). Перемешивание при 35—40° продолжают 1 час, нейтрализуют смесь 500 *г* 45%-ного водн. р-ра NaOH и 350 *г* льда и устанавливают слабощел. р-цию по фенолфталеину. Продукт р-ции обладает хорошими моющими свойствами в конц-ии 0,5 *г/л* и устойчив к жесткой воде. Аналогично могут быть обработаны также и тетрагидрофурфуриламиды нафтеновых к-т и синтетич. жирных к-т с 10—16 атомами С, полученных окислением парафинов. Б. Дяткин

70366 П. Способ получения неионогенных поверхностноактивных соединений. Амende (Verfahren zur Herstellung nichtionogener, grenzflächenaktiver Verbindungen. Amende Joachim) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 952800, 22.11.56

Патентуется способ получения неиногенных поверхностноактивных соединений конденсацией органич. диаминов, содержащих первичную и третичную аминогруппы, с высокомолекулярными карбоновыми к-тами, с последующей р-цией присоединения полученного амида к-ты и окиси этилена или пропилена. В качестве таких аминов рекомендуют асимметричный диалкилэтилендиамин, диалкилпропилендиамин, диалкилфенилендиамин, диалкилциклогексилендиамин, аминопиридин, морфолилэтиламин, морфолилпропиламин, морфолилбутиламин и т. д. В качестве высокомолекулярных карбоновых к-т употребляют природные и синтетич. высшие жирные к-ты, нафтеновые к-ты, смоляные к-ты. В результате получают масло- или водорастворимое соединение, обладающее превосходной диспергирующей способностью. Напр., 1 моль морфолилэтиламина нагревают до 150° с 1 молем олеиновой к-ты до отщепления воды. Полученный амид к-ты присоединяют к 7 молям окиси этилена при 180°. Н. Фрумкина

См. также: Синтетич. моющее средство 68102. Состав жира кита 23614Бх; исслед. жиров водных беспозвоночных 23607Бх.

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

70367. Экономика использования сахарозы. Хасс, Ламборн (Economics of sucrose. Hass H. B., Lamborn Ody H.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 7, 1392—1397 (англ.)

Изучение вопросов мировой выработки и потребления сахара позволило придти к выводу, что имеются экономич. возможности использовать сахарозу не только для пищевых целей, но и как сырье для органич. синтеза с получением ряда продуктов, выпускаемых в настоящее время из более дефицитных исходных материалов и в первую очередь из жиров. Из сахарозы можно получить высокополимерные соединения, р-рители, детергенты, эмульгаторы, маннит, сорбит и их производные. Библ. 17 назв. Г. Бенин

70368. На сахарных заводах Дании и Голландии. Епишин А. С., Сахарная пром-сть, 1956, № 8, 61—71

Описаны схемы установок для улавливания и переработки хвостиков и боя свеклы на сахарных з-дах Сакскюбинг (Дания) и Туренки (Финляндия) и непрерывнодействующий диффузионный аппарат системы Брюнихе-Олсена, работу которого автор наблюдал на сахарных з-дах Дании; приведены результаты работы трех установок. Кроме того, описана лабор. одношнековая диффузионная установка Брюнихе-Олсена, признанная стандартной установкой для лабор. исследований по выщелачиванию свекловичной стружки. Г. Бенин

70369. Изучение кристаллов сахарозы. Пауэрс (Sucrose crystal studies. Powers H. E. C.), Internat. Sugar J., 1956, 58, № 693, 246—248, 249 (англ.)

Опыты показали, что в кристаллах чистой сахарозы содержится вода, причем с увеличением размеров кристалла повышается и содержание воды; в кристаллах нормального рафинированного сахара с размером 0,25 *мм* внутренней воды находится 0,01%, а в кристаллах 25 *мм* — 0,4%. Для установления распределения воды и несахаристых в-в в кристаллах сахарозы проведены наблюдения микроструктуры сколотых плоскостей кристаллов различной величины с помощью электронного микроскопа. Так как микрографии больших и малых кристаллов показали небольшую разницу, то при дальнейших опытах пользовались кристаллами, выращенными при строго определенных условиях (высокий и низкий коэф. пересыщения маточного р-ра, различная скорость вращения одиночных кристаллов в р-ре, рост кристаллов в вязкой среде с применением агара). Наблюдения над ростом кристаллов под микроскопом не подтвердили дендритного характера этого роста; фотографии показали послойное отложение сахарозы на кристаллах с наличием мест включения жидкости; высказаны также предположения о возникновении зародышей кристаллов. Г. Бенин

70370. **О диффузии некоторых электролитов через свекловичную ткань. Вендер** (O difusi některých elektrolytů řepnou tkání. Vender Milan), Listy cukrovarn., 1955, 71, № 9, 220—222 (чешск.; рез. русск.)

Исследована скорость диффузии некоторых электролитов через свекловичную ткань в зависимости от т-ры и вязкости среды. Описана методика. Установлено, что диффузия электролитов через свекловичную ткань при поперечном срезе выше, чем при продольном; диффузия солей зависит от их аниона. Для солей калия выявлена скорость диффузии согласно ряду: $Cl' > NO_3' > SO_4'' > CH_3COO'$, а для солей натрия — $Cl' > SO_4'' > NO_3' > CH_3COO'$. Экспериментально выявлена зависимость диффузии KCl и NaCl от конц-ии сахарного р-ра (вязкость среды); в диффузионной батарее выщелачивание из стружки электролитов отличается от выщелачивания сахара. Наибольшее кол-во солей Ca и Mg переходит в сок при соприкосновении его со свежей стружкой. Соли K и Na диффундируют из ошпаренной стружки; при соприкосновении сока со свежей стружкой, несмотря на большую конц-ию K и Na в стружке, конц-ия их в соке уменьшается, что объясняется ионообменом и адсорбцией их свекловичной тканью. Е. Шнайдер

70371. **Новые результаты эксплуатации и испытаний непрерывнодействующего диффузионного аппарата датской конструкции. Ламуш** (Nouveaux résultats d'exploitation et d'essais sur une diffusion continue danoise. Lamouche Henri), Inds aliment. et agric., 1956, 73, № 5, 337—341 (франц.; рез. англ.)

Кратко описаны конструкция непрерывнодействующего диффузионного аппарата «Брюнихе — Олсен» (Дания) и расчет его производительности. Показано влияние на работу аппарата качества и размеров свекловичной стружки. Описана схема регулирования работы аппарата. Приведены результаты его эксплуатации на сахарном з-де «Сэнт-Эмили» (Франция). Д. Бронштейн

70372. **Удаление пены из диффузионного сока. Гамоус** (Odpěňování difusní šťávy. Hamous Josef), Listy cukrovarn, 1956, 72, № 11, Příloha, 32 (чешск.)

Установлено, что плотность диффузионного сока, освобожденного от пены на 0,05—0,5 Бр. выше чем обычного (с пеной). Поскольку в произ-ве пересчет объема откачиваемого сока в весовые проценты к весу свеклы производится по плотности сока освобожденного от пены, то этим несколько увеличиваются неопределенные потери сахара на диффузии. При разнице в плотности в 0,25 Бр. уменьшение неопределенных потерь на диффузии составит 0,02%. Рекомендуется откачиваемый диффузионный сок взвешивать. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 21309. Е. Шнайдер

70373. **Изучение возможностей производства высокодоброкачественной мелассы. Анчета** (A study of the possibilities of high test molasses production. Ancheta Teofilo R.), Sugar News, 1956, 32, № 11, 591—599 (англ.)

Высокодоброкачественная меласса, содержащая ~85% сухих в-в, 60% инвертного сахара и 25% сахарозы, может быть получена на тростниковосахарном з-де одним из трех способов: 1) переваркой мелассы с инвертированным сиропом, 2) переваркой мелассы с инвертированным р-ром сахара-сырца, 3) непосредственным инвертированием сиропа. Рассмотрены особенности и выгодность каждого способа в зависимости от цен на высокодоброкачественную мелассу и возможностей сбыта сахара-сырца в условиях филиппинского рынка. Г. Бенин

70374. **Экономические соображения о производстве высокодоброкачественной мелассы. Доминго** (Economic aspects of the manufacture of Hi-test molasses. Domingo Jose P. Sto.), Sugar News, 1956, 32, № 12, 652—656 (англ.)

70375. **Уменьшение расхода карборафина на рафинадных заводах. Клейнерман А. С., Либкинд Л. И.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 4, 29—30

Опыты, проведенные в рафинадном цехе Краснояружского сахарного з-да, показали, что добавление в колеровочный котел-смеситель зеленой патоки первого рафинада 0,1% карборафина (К) и 0,5% отхода костеугольной крупки, предварительно просеянной через сито с отверстиями 1 *мм*, дает такой же эффект обесцвечивания, как и добавление К в кол-ве 0,2% к весу сахара в патоке. Для снижения расхода К рекомендуется применять комбинированный адсорбент (К и отходы крупки) на з-дах, применяющих фильтрацию с К рафинадных сиропов. Г. Бенин

70376. **О концентрации и качестве заливочного клерса. Зеликман И. Ф.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 3, 20—23

Рекомендуется при прессовом способе произ-ва рафинада применять заливочный клерс, конц-ия которого близка к конц-ии насыщ. сахарного р-ра при т-ре пробелки (70—72% сухих в-в). Заливочный клерс следует готовить из высококачественных продуктов — отходов разделочного цеха, лучших сахарных песков, отбора рафинадных фильтров. Г. Бенин

70377. **Разгрузить лаборатории рафинадных заводов от лишних анализов. Зеликман И. Ф.**, Сахарная пром-сть, 1956, № 11, 14—16

В целях сокращения затрат труда на работы по учету и отчетности в сахарной пром-сти предлагается пересмотреть производственные инструкции по химико-технологич. контролю и учету произ-ва. Приводятся примеры, показывающие ненужность ряда анализов сырья и продуктов произ-ва. Г. Бенин

70378. **Адсорбция ионообменными материалами сахаров, растворенных в смесях этанола с водой. Рюккерт, Самюэльсон** (Adsorption of sugars on ion exchangers from ethyl alcohol-water solutions. Rückert Heinz, Samuelson Olof), Svensk kem. tidskr., 1954, 66, № 12, 337—344 (англ.)

Даны результаты изучения адсорбции глюкозы и сахарозы ионообменными смолами Дауэкс-50 и Дауэкс-2, «заряженными» разными катионами и анионами. А. Кононов

70379. Критерий качества пластинчатой свекловичной стружки. Сичевой П. С., Сахарная пром-сть, 1957, № 2, 53—56

Вместо существующего способа оценки качества свекловичной стружки (по длине 100 *г*) рекомендуется новый критерий, в основу которого положено измерение толщины, сжимаемости и проницаемости стружки. Г. Бенин

70380. Полярографический и полярометрический (амперометрический) методы определения кальция в сахарных соках при помощи комплексонов. II. Вальтер, Чиж (Polarografické a polarometrické stanovení vápníku v cukerných šťávách opmocí komplexonů. II. Valter Vladímir, Číž Karel), Listy cukrovarn., 1956, **72**, № 4, 85—87 (чешск.; рез. русск., нем.)

Проведены сравнительные опыты определения Ca в продуктах сахарного произ-ва (соке, сиропе, утфеле, мелассе) полярографич. и амперометрич. методами. Методика полярографич. определения: 2 *мл* сока + 0,5 *мл* желатина + 3 *мл* 0,1 Zn-комплексоната и после доведения конц. NH_4OH до 10 *мл* полярографировали от 0,8 *в* до 1,6 *в*. Жесткость сока выражали в *мг*% CaO на 100 Бр. Амперометрич. определение: 2 *мл* сока + 1 *мл* 0,5% желатина + 3 *мл* 0,01 *M* $Zn(NO_3)_2$, доводили конц. NH_4OH до 10 *мл* и титровали из микробюретки 0,01 *M* комплексоном II при 1,5 *в*, пользуясь каломельным и капельно-ртутным электродами. 1 *мл* реактива соответствовал 28 *мг*% CaO. Установлено, что полярографич. метод определения $Ca^{\cdot\cdot}$ дает завышенные результаты по сравнению с амперометрич. или классическими (весовой, объемный). Для определения $Ca^{\cdot\cdot}$ в темных продуктах сахарного произ-ва наиболее пригодным является амперометрич. метод. Часть I см. РЖХим, 1956, 70168. Е. Шнайдер

70381. Быстрые методы определения влаги в жоме. Бенин Г. С., Цируль В. А., Сахарная пром-сть, 1956, 12, 51—53

Экспериментально установлена возможность применения прибора Чижовой (прогревание исследуемого материала в тонком слое термоизлучением) для определения влажности жома; при навеске жома в 2 *г* и т-ре 145° продолжительность определения составляет 5 мин. Также пригоден метод открытой дистилляции с применением парафина, при котором все операции (взвешивание, нагрев и дистилляция) занимают 25—30 мин. Г. Бенин

70382. Об истощении мелассы. Мирцев (O wyczerpaniu melasu. Mircev A.), Gaz. cukrown., 1956, 58, № 5, 102 (польск.)

По хим. анализу мелассы (М) невозможно судить о правильности проведенного процесса кристаллизации и истощении мелассы (М). Изучение М сахарных з-дов Чехословакии показало зависимость между достижимой степенью истощения М, вязкостью М, доброкачественностью и др. Показано, что М, полученная в один и тот же период произ-ва на разных з-дах, поразному поддается истощению. «Нормальные М» в СССР и Чехословакии определяются различными методами, в связи с их разными плотностями. Д. Бронштейн

70383. Количественное определение бактерий в промежуточных продуктах тростниковосахарных заводов. Шукла, Капур (A quantitative bacteriological examination of sugar factory products incident to manufacturing process. Shukla J. P., Kapoor B. D.), J. Scient. Soc., 1955, **4**, 34—38 (англ.)

Приведены результаты колич. определения бактерий, дрожжей, плесневых грибков и других микроорганизмов на тростниковосахарных з-дах Индии, начиная от сока из отстойников и кончая упакованным сахаром. Определения велись по методике Южно-Африканского Бюро стандартов. Г. Бенин

70384. Опыт переработки тростникового сахара-сырца. Рострипенко И. А., Сахарная пром-сть, 1957, № 4, 25—28

На основании производственного опыта рекомендуется уточнение технологич. схемы; в частности исключение решоферов для подогрева колеровок перед дефекацией, сокращение времени дефекации до 4—5 мин., аффинация сырца в течение 45 мин. при 45° и плотности утфеля 89—90% сухих в-в, применение четырехпродуктовой схемы варки утфелей и расходование на дефекации 2,5—3,0% извести. Г. Бенин

70385. Расчет аппаратуры и установок сахарного завода. Диффузионная батарея. Подгородецкий (Obliczenie aparatury i urządzeń cukvowni. Bateria dyfuzyjna. Podhorodecki Jan), Gaz. cukrown., 1956, **58**, № 6, 138—141 (польск.)

Изложена методика расчета типовой диффузионной батареи. Приведены основные ф-лы и пример. Я. Штейнберг

70386. Регулирование выпарки по способу проф. П. М. Силина. Труб И. А., Сахарная пром-сть, 1957, № 1, 44—47

В схему регулирования выпарки по способу П. М. Силина рекомендуется взамен редукционного клапана включить пароструйный компрессор. Г. Бенин

70387. Автоматизация центрифуг в сахарном производстве. Вотава (Automatisace cukrovarnických odstředivek. Votava Libor), Elektrotechnik, 1955, **10**, № 5, 160—164 (чешск.)

Подробно описаны приспособления для автоматизации центрифуги (1450 об/мин.) на сахаро-рафинадном з-де и схема автоматизации. Е. Шнайдер

70388. Микроорганизмы, встречающиеся в производстве крахмала. Дивиш (Mikroorganismy vyskytující se při výrobě škrobu. Diviš Antonín), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 8, 197—200 (чешск.)

Описаны микроорганизмы: поступающие в з-д с картофелем и поражающие в основном клубни; вредные для оборудования; ухудшающие качество крахмала, а также наличие которых в крахмале недопустимо с точки зрения здравоохранения; находящиеся в сточных водах крахмальных з-дов. Е. Шнайдер

70389. Получение белка из соковой воды картофеля. Байер (Die Eiweißgewinnung aus dem Fruchtwasser der Kartoffel. Baier Ernst), Lebensmittel-Ind., 1956, **3**, № 9, 281—282 (нем.)

Рассмотрены различные методы извлечения белка из соковой воды картофеля. Наиболее эффективным признан способ Майзена, заключающийся в выделении из картофельной кашки клеточного сока с миним. разбавлением на центрифугах и в упаривании этого сока при т-ре < 65° до 30° Bé (45—50% сухих в-в). Полученный концентрат сушат отдельно или в смеси с картофельной мезгой; в последнем случае получают корм с 20% белка. Н. Баканов

70390. Новый вид агара из водорослей фурцеллярии. Хацкевич В. Г., Гемп К. П., Киреева М. С., Грюнер В. С., Рыбн. х-во, 1957, № 5, 47—50

Намечена схема произ-ва агара из багряной водоросли фурцеллярии, произрастающей у латвийского побережья Балтики: 1) сортировка, 2) отвешивание, 3) мойка, 4) вываривание в течение 2—3 час. с добавлением NH_4Cl (10% к весу водорослей), KCl (5%) или $CaCl_2$ (30%), 5) слив отвара, 6) вторичное вываривание, 7) слив отвара, 8) охлаждение и желирование отваров, 9) резка студня и промывание пластин в проточной воде, 10) очистка расплавленного студня с помощью активированного угля (~100% к весу сухих в-в агара) и отделение угля. Возможно отбеливание

р-ром хлорной извести (0,2—0,5% хлора) с промыванием водой, 11) обезвоживание отваров. Г. Новоселова

70391. **О крахмале багряных водорослей типа флоридей. Сообщение II. К вопросу о получении крахмала из водорослей типа флоридей. Киршнинк** (Über Florideenstärken. II. Mitt. Zur Frage der Gewinnung von Florideenstärken (Florideae Starches). Kirschninck Heinz), Stärke, 1956, 8, № 4, 73—78 (нем.)

Обзорная статья о методах переработки водорослей для получения агар-агара и других составных частей и совершенствовании этих методов. Библ. 27 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 45334. Н. Баканов

70392. **Очистка сточных вод крахмального производства путем использования отходов производства. Мальхер** (Reinigung der Abwässer der Stärkeerzeugung durch Verwertung der Erzeugungsreste. Malcher J.), Stärke, 1956, 8, № 10, 246—252 (нем.; рез. англ.)

Описывается метод использования отходов крахмального произ-ва на близрасположенных спиртовых з-дах. При этом значительно упрощается схема произ-ва крахмала и повышается его качество. Крахмал из соковых и промывных вод и мезга со значительным содержанием крахмала подвергаются сбраживанию на спиртовом з-де и дают конц. бражку. Получаемая при этом барда обладает более высокими питательными свойствами, чем при непосредственной переработке картофеля, и является ценным кормовым средством. Комбинирование произ-ва позволяет использовать до 95% сухих в-в, картофеля, при этом эффект очистки сточных вод достигает 75%. Кроме того, отходы крахмального произ-ва могут также применяться в произ-ве ацетона и бутилового спирта, а высушенная мезга — в бродильной пром-сти в качестве носителя для препаратов плесени, что приводит к экономии пшеничных отрубей и солода, применяющихся для этой цели. М. Старосельская

70393. **Исследование химического состава пакистанского меда. Латиф, Хафиз-Абдул-Кайум, Манзур-ул-Хак** (Researches on the composition of Pakistan honey. Latif Abdul, Hafiz Abdul Qayyum, Manzoor-ul-Haq), Pakistan J. Scient. Res., 1956, 8, № 4, 163—166 (англ.)

Мед с пасек западного Пакистана значительно отличается по окраске и аромату, что зависит от состава нектара медоносных растений. Установленное кол-во сахарозы указывает на то, что большинство рыночного меда фальсифицировано сахарозой. Мед, продуцированный культурными и дикими пчелами, различается по содержанию влажности, редуцирующих сахаров и HCOOH. Максим. содержание редуцирующих сахаров и миним. содержание HCOOH имеет место в меде культурной пчелы *Apis indica*. В. Гурни

70394 К. **Пектиновые вещества. Химия, производство и применение. Караколев, Огнянов, Маринов** (Пектинови вещества. Химия, производство и приложение. Караколев Г., Огнянов Ил., Маринов М. София, Наука и изкуство, 1956, 160 стр., ил., 6.80 лв.) (болг.)

70395 С. **Картофельная крахмальная мука. Крахмальные продукты** (Kartoffelstärkemehl. Stärkeerzeugnisse). Ст. ГДР, TGL, № 3069: 1956 (нем.)

70396 П. **Процесс непрерывной гидрогенизации сахаров. Кейсхейген** (Process for continuous hydrogenation of sugar. Kasehagen Leo) [Atlas Powder Co]. Канадск. пат. 514303, 5.07.55

Непрерывная гидрогенизация редуцирующих сахаров (глюкозы, мальтозы и инвертного сахара) и получение из них многоатомных алкоголей совершается на вертикальных автоклавах-реакторах, через нижнюю часть которых, при определенных т-ре и давлении, непрерывно подают суспензию тонкоизмельченного гидрогенизирующего катализатора в р-ре редуцирующего сахара и водород, кол-во которого не должно быть ниже критич. границы, определяемой в единицах объема газа, проходящего в час через единицу поперечного сечения реактора. Продукт гидрогенизации непрерывно удаляется через верхнюю часть реактора. Дана схема установки и ф-ла, определяющая скорость подаваемого водорода. Н. Баканов

70397 П. **Очистка водных сахарных растворов. Смит** (Reinigung von wäßrigen Zuckerlösungen. Smit Pieter) [N. V. Octrooien Maatschappij Activit]. Пат. ФРГ 923720, 21.02.55

Патентуемый метод обессоливания сахарных р-ров (диффузионных соков из сахарной свеклы, отпрессованных соков сахарного тростника, меласс, р-ров рафинадного произ-ва и др.) состоит в последовательной или совместной обработке адсорбентами, состоящими из: 1) С-содержащих катионитов (имеющих группы SO_4 или CO_3 или OH), обработанных H_2SO_4 или другим водоотнимающим в-вом при т-ре $< 300°$, с последующей промывкой водой и 2) анионитов из синтетич. смол, имеющих основной характер. Приведены особенности регенерации адсорбентов и примеры обработки сахарных р-ров различного происхождения. Л. Шапиро

70398 П. **Реактор-отстойник для осветления сока. Суонсон** (Sugar juice clarifier. Swanson Jalmer E.) [Graver Tank & Mfg. Co. Inc.]. Пат. США 2728694, 27.12.55

Патентуется реактор-отстойник, представляющий собой прямоугольный чан с прямыми торцовыми и боковыми стенками, скошенными в нижней своей части, со шнеком внизу для удаления осадка. Внутри, вдоль боковых стенок устроены перегородки, не доходящие до низа и отделяющие: внутреннюю обширную зону реагирования и осветления от двух боковых узких зон удаления пены; обе указанные зоны внизу соединяются между собою. Вверху под крышкой реактора устроены: в узкой зоне коагуляции — трубы для подвода грязного, подлежащего осветлению сока, и в широкой зоне реагирования — трубы для удаления из реактора осветленного сока. М. Гарденин

70399 П. **Приспособление для удаления ботвы, соломы и т. п. из гидравлических транспортеров для свеклы. Бамман** (Vorrichtung zum Entfernen von Kraut, Stroh u. dgl. aus Rübenschwemmrinnen. Bammann Heinrich) [«Elfa» Apparate-Vertriebs-G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 952790, 22.11.56

Патентуется установка в дне гидравлич. транспортера. Перед обычным механизмом для улавливания плавающих соломы, ботвы и т. п. устанавливается ряд поперечных трубок с просверленными отверстиями, в которые подается сжатый воздух. Проходя через движущийся поток, воздух поднимает на поверхность легкие примеси, которые при этом значительно полнее удаляются улавливающим механизмом. Дана схема устройства. Н. Баканов

70400 П. **Производство декстраназы. Цутия, Джинс, Бриккер, Уилем** (Production of dextranase. Tsuchiya Henry M., Jeanes Allene R., Bricker Helen M., Wilham Carl A.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2742399, 17.04.56

Декстраназа (фермент, гидролизующий декстран) производится культивированием в течение 3—6 дней микроорганизмов из группы *Penicillium lilacinum*, *P. funiculosum*, *P. verruculosum* и *Spicaria violacea* в среде, имеющей pH 4—9 и содержащей 0,5—5% декстрана и 0,25—3% питательных азотистых в-в. После

отделения мицеллия от культурального р-ра 15—20% последнего смешивают с 2—10% р-ром декстрана, который и гидролизуется при pH 3—6 : 5 и 30—50° в течение 2—6 час. Продукт гидролиза выделяется из р-ра. Пример. Среда, составленная из 2% декстрана и 3% сухого в-ва кукурузного экстракта, после стерилизации, была засеяна микроорганизмами. Культивирование продолжалось 5 дней при 30° и начальном pH 5,2. Отделенную от мицелия жидкость (5 *мл*) смешивали с 10 *мл* р-ра ацетата натрия (0,15 *м*) и 250 *мг* декстрана, смесь имеющую pH 5,2 выдерживали 2 часа при 40°. По результатам гидролиза декстрана подсчитывали кол-ва единиц декстраназы, продуцированных различными видами микроорганизмов. Из 11 проверенных видов максим. кол-во декстраназных единиц дал *P. verruculosum* NRRL 2313 (42,9 ед.) и миним.—*P. funiculosum* NRRL 1768 (25,5 ед.). Н. Баканов

70401 П. Процесс получения аллилсахарозы. Гриффин, Синнамон, Уиллард (Process for preparation of allylsucrose. Griffin Edward L., Sinnamon Howard L., Willard Miles J., Jr). Пат. США 2719970, 4.10.55

Процесс получения чистой аллилсахарозы отличается тем, что побочные примеси в виде щел. соли галоидоводородной к-ты и избытка щелочи, находящиеся в смеси после р-ции сахарозы с избытком аллилгалоидных соединений и щелочи, удаляются сперва промывкой, а затем путем отгонки с паром и отделения водного слоя, в котором находится значительная часть окрашенных примесей; оставшаяся после перегонки с паром и удаления водного слоя аллилсахароза подвергается обработке фосфорной к-той для нейтр-ции щелочи, высушиванию под вакуумом и отделению из высушенной аллилсахарозы оставшихся примесей. Г. Бенин

70402 П. Производство продуктов гидролиза крахмала. Штеркле, Мейер (Production of Starch Conversion Products. Staerkle Max A., Meier Emil) [Blattman & Co.]. Пат. США 2698818, 4.01.55

В процессе получения продуктов гидролиза тонкоизмельченный крахмал помещают в реактор и, при непрерывном перемешивании, создав разряжение, впускают HCl (газ) для подкисления массы; затем нагревают под вакуумом до т-ры $< 130°$ до тех пор, пока влажность понизится $< 1\%$. Далее повышают т-ру нагрева и поддерживают ее в пределах 130—180° в зависимости от требуемой степени гидролиза столько времени, чтобы получить желаемый продукт, который охлаждают также под вакуумом. М. Гарденин

70403 П. Способ получения маннита из растительных экстрактов (Process for obtaining mannitol from plant-extracts) [Koninklijke Industrieele Maatschappij Voorheen Noury & Van Der Lande N. V.]. Англ. пат. 729677, 11.05.55

Экстракт, полученный из морских водорослей, обрабатывают в щел. среде солью меди для получения комплексного соединения маннита с медью, которое затем разрушают при 80—90° органич. к-той, содержащей $\geqslant 6$ атомов С в присутствии воды. При этом получают две фазы: р-р медной соли в органич. к-те и водн. р-р, из которого затем выделяют маннит. Процесс можно вести, добавляя несмешивающийся с водой органич. р-ритель к комплексному соединению и органич. к-те в присутствии или отсутствие воды. Медная соль и свободная органич. к-та переходят при этом в органич. р-ритель. Пригодна любая органич. к-та, содержащая $\geqslant 6$ атомов С, медная соль которой растворима в этой органич. к-те и (или) несмешивающемся с водой органич. р-рителе (бзл., пиробензол или хлф.). Пригодны: насыщ. жирные к-ты; продажные смеси жирных к-т, обычно содержащие ненасыщ. жирные к-ты, напр., смеси линолевой и олеиновой к-т с примесью насыщ. жирных к-т; нафтеновые к-ты. Медную соль можно регенерировать из органич. фазы, промывая ее к-той, напр. H_2SO_4, причем медь переходит в слой этой к-ты в виде ее медной соли, а органич. к-та освобождается и остается в органич. фазе. Целесообразно из экстракта удалять йод, напр., обрабатывая окислителем и удаляя йод отгонкой или обрабатывая экстракт в кислой среде медной солью с добавлением сульфита или свободной сернистой к-ты и отделяя йодид меди фильтрованием или центрифугированием. Пример: водоросли обрабатывают разб. HCl, добавляя $CuSO_4$ (в щел. среде), осаждают комплексное соединение, которое для регенерации и маннита суспендируют в воде и обрабатывают избытком: 1) смеси жирных к-т арахисового масла при 50° или 2) этилгексановой к-той при 50° или 3) технич. стеариновой к-той при 90° или 4) смесью равных кол-в уайт-спирита и продажной смеси нафтеновых к-т или 5) смесью таллового масла и бензола. Процесс можно вести, промывая комплекс, высушивая, размалывая до получения тонкого порошка, нагревая с избытком этил-2-гексановой к-ты и отделяя маннит от жидкости фильтрованием или центрифугированием. Г. Новоселова

См. также: Определение содержания крахмала в картофеле 68122

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

70404. Дрожжи в природе. Лунн (Yeasts in nature. Lund Aage), Wallerstein Labs Communs, 1956, **19**, № 66, 221—236 (англ.)

Пивоваренные дрожжи как низовые, так и верховые, не встречаются в природе. М. Плевако

70405. Изучение несбраживающихся сахаров. XII. Ионофорез сахаров. Асо, Хамада (非醱酵性糖に關する研究.第 12 報.糖類の Ionophoresis について.麻生清,濱田茂穗), 醱酵工學雜誌, Хакко гокагу дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, **33**, № 2, 45—47 (японск.; рез. англ.)

На основе анализа сахаров, в частности дисахаридов-глюкопираноз (сокращенно — глюкобиоз), методом ионофореза на бумаге, по значениям M_G каждого из них, установлены 3 группы различных глюкобиоз: 1) со связями 1,6 и 1,3; 2) со связями 1,4 и 1,2; 3) со связью 1,1. Эти данные подтвердили предположение о том, что сакебиоза (содержащаяся в саке) и койябиоза (содержащаяся в экстракте койи) являются соответственно 1,2-α- и 1,3-α-глюкобиозами. Сообщение XI см. РЖХим, 1957, 59410. В. Гурни

70406. Вопросы перемешивания, в частности, в спиртовой промышленности. Рипе (Einiges über Rühren, besonders in der Alkoholindustrie. Riepe Wilhelm), Chemiker-Ztg, 1957, **81**, № 8, 244—247 (нем.)

Рассматриваются существующие способы и приспособления для размешивания: газов в жидкости, жидкостей между собой и твердых в-в в жидкости. Кратко описан способ перегонки с применением размешивателя карусельного типа. Приведено 26 схем различных размешивающих приспособлений. Г. Ошмян

70407. Порог ощущения. Часть 3. Этиловый спирт. Като, Тадзима. Часть 4. Кислотность. Кавасима, Накамура, Иноуэ (刺戟テスト.第 3 報.アルコールについて.加藤幹夫,田島 修.第 4 報.酸味について.川島宏,中村欽一,井上博), 日本釀造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1956, **51**, № 11, 775—774; № 12, 889—884 (японск.; рез. англ.)

3. Миним. конц-ия спирта, обнаруженная по вкусу и запаху его р-ров 11 квалифицированными дегуста-

торами, колебалась в пределах от $0,05 \times 10^{-2}$ до 32×10^{-2} *М*. Наиболее точная оценка конц-ии спирта большинством дегустаторов наблюдалась при конц-ии $\geqslant 32 \times 10^{-2}$ *М*.

4. Приведены результаты оценки степени кислотности испытуемых образцов в сравнении с р-рами соляной, янтарной и молочной к-т. Часть 2 см. РЖХим, 1957, 56492. Г. Ошмян

70408. **Факторы, влияющие на скорость окисления спирта. Форсандер** (On factors influencing the oxidation velocity of alcohol. Fersander Olof), Suomen kem., 1957, **30**, № 4, B99—B100 (англ.)

Этиловый спирт (I) окисляется, давая ацетальдегид (II), а затем CO_2 и воду. Окисление I → II есть р-ция, которая определяет скорость всего процесса окисления. Эта р-ция катализируется алкогольдегидразой с дифосфопиридиннуклеотидом в качестве кофермента. Скорость окисления увеличивается в присутствии акцепторов водорода, способствующих окислению кофермента. Г. Новоселова

70409. **Новые методы исследования растворимых углеводов спиртовых бражек. Деккенброк** (Neue Methoden zur Untersuchung von Brennereimaischen auf lösliche Kohlenhydrate. Deckenbrock Walter), Brauntweinwirtschaft, 1957, **79**, № 10, 193—196 (нем.)

Обоснована целесообразность применения методов хроматографии на бумаге для качеств. и колич. определения сахаров в спиртовых заторах и бражках. Описываются отдельные способы хроматографич. анализа, причем отдается предпочтение радиальной хроматографии. Г. Ошмян

70410. **Получение кормового вещества, содержащего B_{12}, из спиртовой барды. Дитрих** (Die Erzeugung B_{12}-haltiger Beifuttermittel aus Brennereischlempen. Dietrich K. R.), Brauntweinwirtschaft, 1957, **79**, № 10, 196—198, 200 (нем.)

Обзор. Библ. 12 назв. Г. Ошмян

70411. **Изучение искусственного сакэ. IV. Сырье. Очистка крахмала. V. Углеводы. Сакамото** (合成清酒に關する研究. 第 4 報. 糖質原料に就いて. 其の 1 澱粉の情製. 第5 報. 糖質原料に就い. て. 其の 2 坂本政義), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment Technol., 1955, **33**, № 8, 357—362; № 9, 388—392 (японск.; рез. англ.)

Из неочищ. крахмала получается низкокачеств. сакэ. Очистку крахмала рекомендуется производить обработкой 2%-ной молочной к-той для снижения зольности, обработкой 0,2%-ным р-ром KOH и 0,03%-ным р-ром $Ca(OH)_2$ для удаления белков и жиров, обработкой р-рителями (напр., 85%-ным метаном и диоксаном) для удаления жиров. Высшего качества сакэ получается из жидкой глюкозы и жидкого и порошкообразного декстрина. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 53188. Г. Ошмян

70412. **Аналитические показатели виски, потребляемого на Канарских островах. Роч** (Constantes analiticas de los «whiskey» de consumo ordinario en las islas Canarias. Roig J. M.), An. bromatol., 1956, 8, № 4, 409—414 (исп.; рез. англ.)

Приводятся показатели образцов виски из Испании и Шотландии: уд. вес при 15° 0,9427—0,9552; содержание (в %): спирта 38,1—45,5; экстракта — 0,100—0,365; общих к-т (в пересчете на уксусную к-ту) 0,0150—0,0378; эфиров (в пересчете на этилацетат) — 0,149—0,176; хлораминный индекс — 14,5—27,0. Г. Ошмян

70413. **О значении сульфгидрильных групп в образовании белковой мути в пиве. Кнорр** (Über die Bedeutung der Sulfhydrylgruppen für die Eiweißtrübungen des Bieres. Knorr Fritz), Brauwelt, 1957, **B97**, № 43—44, 711—714 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 13 назв.

70414. **Влияние загрязнения пивоваренных дрожжей *Flavobacterium proteus* на процесс сбраживания пива. Страндсков, Боккелман** (Effect of brewers yeast strain on *Flavobacterium proteus* contaminants of brewery fermentations. Strandskov F. B., Bockelmann J. B.), Wallerstein Labs Communs, 1956, **19**, № 67, 313—321 (англ.; рез. франц., исп., нем.) См. также РЖХим, 1957, 49912.

70415. **Значение ячменной шелухи в технологии пивоварения. Краусс** (Die brautechnologische Bedeutung der Gerstenspelze. II. Einige Versuchssude mit Schrot von verschiedenem Spelzengehalt. Krauss G.), Brauwelt, 1956, **B96**, № 8, 93—100 (нем.)

Проведены 2 серии опытных варок пива из помола солода с различным содержанием оболочек. Использованы 2 партии обычного пивоваренного солода, отличающиеся по содержанию последних. Для опытов взят помол солода: 1) с нормальным содержанием оболочек, 2) при удалении из помола 50% оболочек, 3) с добавлением 5 и 10% оболочек по отношению ко всей засыпи, предназначенной на затор. В сусле до и после кипячения с хмелем определены: общее кол-во азотистых в-в, коагулируемый азот, фракции азота по Лундину, горькие в-ва, цветность. В пиве до и после пастеризации определены: спирт, экстракт, кол. стойкость, устойчивость пены, органолептич. показатели. Установлено, что добавление 10% оболочек к помолу солода оказывает малое влияние на все перечисленные показатели качества сусла и пива, и, хотя различия во вкусе были небольшие, все же повышенное их кол-во сообщает пиву более грубый вкус. Начало см. РЖХим, 1957, 25166. С. Сташко

70416. **Приготовление солода из пшеницы. Нечипоренко А. А.,** Спирт. пром-сть, 1957, № 3, 33—36

Установлено, что послеуборочное месячное хранение обеспечивает достаточную всхожесть зерен (89,8—92,8%); последняя резко повышается с незначительным снижением влажности зерна. Эффективное поглощение влаги при воздушно-водяном замачивании пшеницы происходит в течение первых 6 час.; влажность зерна возрастает с повышением т-ры. Нарастание влажности при водяном замачивании без аэрации происходит значительно медленнее, особенно вначале, чем при воздушно-водяном замачивании. Рекомендуется замачивать пшеницу последним способом при т-ре смеси воды и зерна 14° в осенне-зимнее и 18° в весенне-летнее время в течение 6 час., доводя зерно до влажности 35—36%. В опытах с 10-суточным выращиванием пшеничного солода установлена оптимальная т-ра прорастания зерна (18°), получены данные по приросту CO_2, выделяемой зерном при дыхании, при повышении т-ры до 40°, а также в зависимости от периода ращения солода. Предложен температурный режим проращивания солода. Отмечено улучшение качества ржаного солода при совместном проращивании с пшеничным. А. Емельянов

70417. **Аскорбаты как антиоксиданты для пива. Стоун, Грей** (Ascorbates as antioxidants for beer. Stone Irwin, Gray Philip P.), Wallerstein Labs Communs, 1956, **19**, № 67, 287—305 (англ.; рез. франц., исп., нем.)

Рассмотрены ранее опубликованные данные о применении солей аскорбиновой к-ты для стабилизации пива против окисления. Обсуждены хим. и физ. свойства этих соединений и механизм поглощения ими кислорода при добавлении к пиву на разных стадиях его произ-ва. Применение аскорбатов предупреждает образование мути при окислении, изменение вкусовых качеств, излишнее пенообразование, потемнение и покраснение пива. Для предупреждения появления мути, образующейся в пиве при охлаждении, эффективно

совместное применение аскорбатов и препаратов ферментов. Библ. 47 назв. А. Емельянов

70418. О соотношении различных соединений кальция в пиве. II. Содержание оксалатов. Бургер, Гленистер, Беккер (Supplementary work and observation on calcium: oxalate relationships. II. Oxalate studies on beer. Burger Martin, Glenister Paul R., Becker Kurt), Brewers Digest, 1957, 32, № 1, 48—52, 55 (англ.)

В 31 образце пива определено содержание Са, в пересчете на $CaSO_4$, и оксалата, в пересчете на CaC_2O_4. Вычислено содержание «свободного» Са, как часть Са, которая не может быть связана с щавелевой к-той. Отношение свободного Са к оксалату (I) названо «отношением свободного Са» (ОСК). Анализ показал, что существует зависимость между содержанием I, ОСК и физ. стабильностью пива. При ОСК $\leqslant 0{,}25$ и содержании I 50 ч. на 1 млн. ч. пива, последнее достаточно стабильно (при ОСК = 0,25—5 и кол-ве I 20 ч. на 1 млн. оно нестабильно). ОСК 5—13 и содержание I 15—20 ч. на 1 млн. характеризует относительно стабильное пиво. ОСК > 13 и содержание I < 15 ч. на 1 млн. характеризует очень стабильное пиво. Исследование в течение ряда лет образцов пива, «убегающего» в результате быстрого вспенивания, показывает, что все они относятся к первым двум группам. Обсуждены методы определения в пиве $Ca^{\cdot\cdot}$ и C_2O_4'' и вопрос о растворимости CaC_2O_4 в пиве. Полузаводские опыты показали, что осаждение I добавлением солей Са в воду для варки сусла или непосредственно в чан с суслом дает одинаково хорошие результаты, но в первом случае пиво содержит больше растворимого белка и меньше Са и Р. Сообщение I см. Brewer Digest, 1950, 25, 55. А. Кононов

70419. О содержании в чистоте пивных бутылок. Влчек (Problém čistoty pivních láhví. Vlček V.), Kvasný průmysl, 1955, 1, № 8, 183—185 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

70420. Некоторые факторы, влияющие на анализ солода. Симс (Some factors affecting malt analysis. Sims R. C.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 1, 9-19 (англ.)

Приведены примеры неоднородности ячменя и солода, в связи с чем указано на важность правильного отбора и хранения образцов для анализа. Изучены условия сушки для применения быстрого метода определения влажности ячменя и солода. Показано, что при определении экстрактивных в-в правильней собирать фильтрат по времени, а не по объему. Предложен метод приготовления экстракта для быстрого определения цвета солода. Показано влияние непроросших зерен ячменя и т-ры сушки солода на экстракт. Иллюстрировано применение ф-лы Бишопа для подсчета экстракта из солода на основании анализа ячменя и солода при разных способах приготовления последнего. А. Кононов

70421. Усовершенствование методики исследования микробиологической инфекции пива. Льготский (Pokroky v medodice vyšetřování biologických infekcí piva. Lhotský A.), Kvasný průmysl., 1955, 1, № 4, 91—92 (чешск.)

Обычно для определения микробиологич. инфекции в пиве в качестве питательной среды применяют стерильное пивное сусло (без CO_2). Результаты такого определения не дают представления о возможной инфекции в произ-ве, где субстратом, в основном, является пиво. Поэтому Деклерк рекомендовал применять светлое пастеризованное пиво. В 2 склянки отбирают по 10 *мл* пастеризованного пива, добавляют по 10 *мл* исследуемого р-ра и помещают в термостат при 20—25°. Через неделю под микроскопом исследуют одну пробу, а через 3 недели — вторую. Е. Шнайдер

70422. Использование остаточных дрожжей для производства пищевых продуктов. Вильямсон (Converts waste yeast to profitable products. Williamson George), Food Engng, 1956, 28, № 2, 64—65, 154—155 (англ.)

Ежегодно в Дании получают 2500 *т* остаточных пивных дрожжей, из которых 1500 *т* используют для получения 300 *т* сушеных — для кормовых дрожжей и для медицинских целей. Остальные 1000 *т* идут для произ-ва суповых экстрактов, порошков и суповых кубиков. Произ-во сушеных дрожжей осуществляется на вальцовой сушилке производительностью ~50 *кг/час*, высушенные дрожжи измельчают в порошок и упаковывают в пакеты по 20 *кг*. Приведено краткое описание производственного процесса получения дрожжевого экстракта в кол-ве 360 *т* в год с упаковкой его полуавтоматами в пивные бутылки. При использовании дрожжевого экстракта для приготовления суповых порошков и кубиков его выпаривают, получают пасту, которую смешивают с солью, сахаром, приправой и жирами и в течение 2—3 час. высушивают при 105° в тонком слое, затем измельчают в порошок, который отпускается как таковой или в виде кубиков по 4 *г*. Е. Плевако

70423. Об естественном содержании кальция и магния в мальц-экстрактах. Бенк (Natürlicher Kalzium- und Magnesiumgehalt von Malzextrakten. Benk E.), Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1957, 10, № 8, 289 (нем.)

Приведены результаты определения содержания Са и Mg в пяти образцах ячменного мальц-экстракта, приготовленного в лаборатории, в шести торговых образцах и в двух образцах мальц-экстракта, предназначенного для хлебопечения. Кол-во Са определяли в уксуснокислом р-ре осаждением щавелевокислым аммонием, Mg — в форме $Mg_2P_2O_7$. Найдено соответственно (в %): Са 0,031—0,046; 0,016—0,039; 0,029—0,032; Mg 0,057—0,065; 0,048—0,073; 0,083—0,084. Соотношение Mg : Ca соответствует, примерно, естественному содержанию этих элементов в ячмене. А. Емельянов

70424. Из практики освоения нового способа водно-тепловой обработки сырья и приготовления солодового молока на заторе. Забродский А. Г., Черешневый Г. Н., Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. и ликеро-водоч. пром-сти, 1956, вып. 3, 67—78

Заводские испытания по переработке ржи и картофеля подтвердили эффективность и целесообразность широкого применения на спиртовых з-дах нового технологич. режима водно-тепловой обработки сырья с приготовлением солодового молока на заторе. Разваривание производилось с добавлением воды в кол-ве 3,1—3,2 *л* на 1 *кг* зерна (вместо 2,6 *л* на 1 *кг* по обычному способу) и 0,3—0,38 *л* на 1 *кг* картофеля (вместо разваривания без добавления воды). Выход спирта повысился на 0,7—1,0 *дкл* на 1 *т* ржи и на 1,28 *дкл* на 1 *т* картофеля. Приведены практич. указания по освоению нового способа произ-ва, описаны оборудование и технологич. режим. Г. Ошмян

70425. Транспортабельность и лежкость некоторых столовых сортов винограда. Коробкина З. В., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 3, 38—42

Изучены причины потерь винограда узбекистанских сортов при транспортировке и хранении. Наиболее транспортабельны Кишмиш розовый, Тайфи розовый, Кишмиш белый, Ищаки, Джанджал кара. Посредственную транспортабельность показали Нимранг, Катта-Курган. Непригодны для длительной перевозки Паркент, Ичкимар, Султани, Хусайне. Хорошую транспортабельность имеют новые селекционные сорта Октябрьский и Победа и завезенные в Узбекистан сорта Карманный, Италия, Карабурну. Описаны рациональные способы упаковки винограда. Г. Новоселова

70426. Биохимическая характеристика сортов винограда Одесской области и продуктов их переработки.

Марх А. Т., Фельдман А. Л., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 3, 15—18

Исследованные сорта винограда Одесской области в незрелом состоянии содержат довольно активные окислительные ферменты, активность которых понижается по мере созревания винограда. Содержание каталазы в мезге, выжимках, соке зависит от сорта и особенно велико в мезге (максим. у сорта Шасла белая, миним. у сорта Мускат Гамбургский). Вытяжки содержат больше пероксидазы, чем средняя проба сырья. Активность полифенолоксидазы максим. в мезге, почти исчезает в соке и иногда без изменений в выжимках. Непастеризованный сок после 6-месячного хранения при —18° полностью сохранял активность пероксидазы и терял ее через 27 месяцев на 20—40%. После 6-месячного хранения непастеризованного сока при —3° активность пероксидазы сохранялась на 60—75% и полифенолоксидазы на 40—50%. Через 1 год остаточная активность пероксидазы была 40—50% и полифенолоксидазы 35—40%. Некоторые образцы пастеризованного сока после 6 месяцев хранения при —3° проявляли пероксидазную активность. Г. Новоселова

70427. К вопросу о технологии производства столовых полусладких вин. Осипов Н. В., Брусиловский С. А., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 3, 4—7

70428. Опыт приготовления столовых полусладких вин в Узбекистане. Туманьянц Л. И., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 3, 53—54

Установлено, что на базе местных сортов Буаки, Сцитани (Джаус), Юмалане, Паркентский розовый и европейских сортов Семильон, Ркацители возможно произ-во столовых полусладких вин. Г. Н.

70429. Микроэлементы в виноградарстве и виноделии. Добролюбский О. К., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 3, 19—22

70430. Активность окислительных ферментов при переработке шампанских сортов винограда. Родопуло А. К., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 3, 12—13

В процессе переработки винограда на прессах активность полифенолоксидазы и пероксидазы повышается. Шампанские виноматериалы из окисленного сусла имеют грубый негармоничный вкус. Виноград для шампанских виноматериалов следует прессовать возможно быстрее для предотвращения повышения содержания дубильных в-в и окислительных ферментов.

Г. Новоселова

70431. Брожение сусла из винограда поздно обработанного «каптаном». Мишель, Маришаль (La fermentation des vendanges traitées tardivement au «Captane». Michel A., Marichal M.), Progr. Agric. et vitic., 1956, 145, № 18, 245—254; Vigne et vins, 1956, № 46, 2—7 (франц.)

Брожение виноградного сусла задерживает *н*-трихлорметилтиотетрагидрофталимид (I) («каптан» или «ЭССО 406»), применяющийся для борьбы с виноградными вредителями: мильдью (ложная мучнистая роса винограда (*Plasmopara viticola*) и серой гнилью (*Botrytis cinerea*). Влияние I уже сказывается при брожении сусла из винограда, обработанного за 42 дня до сбора р-ром, содержащим 500 *г* I на 500 *гл* H_2O. I несколько уменьшает окраску вина, полученного при нагревании. Ю. Михайленко

70432. Влияние энотанина и дрожжевого автолизата на букет вина. Политова-Совзенко Т. К., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 3, 8—11

Установлено, что энотанин улучшает букет виноматериала при брожении сусла и при шампанизации.

Г. Н.

70433. Влияние различных приемов ведения подвального хозяйства на созревание белых вин. Сообщение 2. Кратковременное нагревание вина. Кох, Гейсс (Der Einfluss verschiedener kellertechnischer Massnahmen auf den Ausbau der Weissweine. II. Mitteilung. Die Kurzzeiterhitzung der Weine. Koch J., Geiss E.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1955, 100, № 1, 15—24 (нем.)

Исследовалось влияние нагревания $>40°$ на состав азотистых в-в и мути необработанного вина, а также комбинированного воздействия нагревания и охлаждения на белковые в-ва вина. Опыты проводились с необработанным рислингом, нагреваемым до 40—80° и выдерживаемым в течение 7 дней для образования мути, отделяемой центрифугированием. В образцах обработанного таким образом вина определяли общий N, N по Фойту, формольный N, общую кислотность и pH. Осадок мути исследовали на содержание белковых и дубильных в-в, а также на редуцирующие в-ва. Те же определения проводили в образцах вина и мути после нагревания и охлаждения. Установлено, что в вине при кратковременном нагревании происходят изменения в содержании азота (определяемого по Фойту и формольным методом). Муть, образующаяся при нагревании вина, является комплексным соединением, редуцирующим после гидролиза Фелингову жидкость. Белковая часть этого соединения составляет 44%, железа в нем не содержится. Комбинацией нагревания (2 мин. при 68°) и немедленного охлаждения (до —4°) вина с выдержкой его при этой т-ре с перемешиванием в течение 5—7 дней достигают необходимой стабилизации вина. Обработка вина должна производиться не ранее 8 недель после начала брожения. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 46566. А. Е.

70434. К вопросу о розливостойкости. Москаленко Р. И., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 3, 54—55

70435. Аскорбиновая кислота и ионообменные смолы. Черутти (Sul comportamento dell'acido ascorbico in soluzioni sottoposte a scambio ionico. Cerutti Giuseppe), Alimentazione, 1956, 6, № 7, 19—20 (итал.)

Опытами обработки вин установлено, что анионообменные смолы (напр., амберлит IR-120) интенсивно адсорбируют аскорбиновую к-ту, но очень слабо аскорбат натрия. Катионообменные смолы (напр., амберлит IR-4B) действуют обратно. К. Герцфельд

70436. О применении рапида в энологии. Франке (A proposito dell'impiego del rapid in enologia. Franke G.), Riv. viticolt. e enol., 1956, 9, № 4, 117—118 (итал.)

Уточняется, что при применении рапида происходит одна р-ция $6ZnSO_4 + 4K_4Fe(CN)_6 \rightarrow 6K_2SO_4 + 3Zn_2Fe(CN)_6 \cdot K_4Fe(CN)_6$ с образованием нерастворимого осадка. При применении рапида в рекомендованном кол-ве (РЖХим, 1957, 59450) происходит осаждение в вине только 51 *мг* сульфата калия на 1 *л*. Предположение о том, что в осветленном вине осаждаются высокие дозы цинка не обосновано. Н. Славина

70437. Оценка сортов винограда для коньячного производства и определение времени сбора на переработку. Нилов В. И., Малтабар В. М., Тр. Всес. н.-и. ин-т виноделия и виноградарства, 1957, вып. 5, 5—16

Установлено, что ароматич. в-ва различных сортов винограда резко отличаются по оттенкам запаха, различаясь по составу, поэтому не все сорта пригодны для произ-ва высококачеств. коньячных спиртов (КС), что необходимо учитывать при отборе сортов винограда. Уборка урожая при кислотности 7—9‰ (период полной зрелости и максим. накопления ароматич. в-в) повышает выход КС и его качество. Сорта Изабелла, Мускат (со специфич. ароматом) и красные сорта мало пригодны для произ-ва КС. Гибриды — пря-

мые производители — пригодны только для получения ординарных коньяков, причем уборку их лучше производить при некотором перезревании для снижения неприятных тонов. Г. Новоселова

70438. Состав и качество коньячных спиртов. Малтабар В. М., Тр. Всес. н.-и. ин-т виноделия и виноградарства, 1957, вып. 5, 17—31

Установлено, что существующие методы фракционирования погона не обеспечивают должного качества коньячного спирта (КС). Следует вести перегонку по графику с учетом состава исходных материалов и КС, с применением дозатора для отделения головной фракции (0,6—1,5% к объему загрузки куба). Изменяя скорость перегонки, можно регулировать состав средней фракции. Можно сократить длительность второй дистилляции до 25% для увеличения производительности аппаратов. Для аппаратов с дефлегмационными тарелками емк. 65—100 *дкл* оптимальная длительность перегонки 6—8 *г*. Описан новый метод перегонки КС. Г. Новоселова

70439. Влияние условий выдержки коньячных спиртов на их состав и качество. Малтабар В. М., Тр. Всес. н.-и. ин-т виноделия и виноградарства, 1957, вып. 5, 134—138

Проведено сравнительное изучение качества коньячных спиртов при выдержке на открытой площадке и в полуподвальном помещении. Установлено, что в спиртах, выдержанных в полуподвальном помещении, хим. изменения протекают медленнее, чем на открытой площадке, но уже к концу 2-го года спирты приобретают коньячные тона, тонкий и сложный аромат, усиливающийся к концу 3-го года (слабее дубовые тона). Спирты, выдерживаемые на открытой площадке, быстро изменяются, интенсивнее окрашиваются, но не приобретают достаточной гармонии во вкусе, ощущается грубоватость, дубовый привкус, коньяки из них напоминают армоньяки. Выдержка на открытой площадке не обеспечивает получения качеств. продукции и приводит к повышению потерь. Г. Новоселова

70440. О коэффициентах испарения некоторых летучих примесей коньячного спирта. Малькович Ю. Е., Тр. Всес. н.-и. ин-т виноделия и виноградарства, 1957, вып. 5, 56—58

Установлено, что коэф. перегонки уксусного альдегида, ацеталя, сивушного масла, фурфурола и метилового спирта находятся в функциональной зависимости от содержания этилового спирта в исходной смеси. Эта зависимость может быть выражена ур-нием показательной функции вида $K = ae^{bx} + c$, где: K — коэф. испарения примеси; e — основание натурального логарифма; x — содержание этилового спирта в исходной жидкости; a, b и c — эмпирич. коэф., специфичные для каждой примеси. Г. Новоселова

70441. Эфиры коньяка. Короткевич А. В., Тр. Всес. н.-и. ин-т виноделия и виноградарства, 1957, вып. 5, 138—144

Установлено, что содержание эфиров в коньячном спирте и коньяке (обычно ~100 *мг*/100 *мл* абс. сп.) зависит от условий перегонки и кол-ва эфиров в вине и не зависят от процессов этерификации. Кол-во эфиров в общей композиции коньячного букета должно быть умеренно. Г. Новоселова

70442. Влияние окисленного дубового экстракта и таннидов дуба на качество коньячного спирта. Лашхи А. Д., Тр. Всес. н.-и. ин-т виноделия и виноградарства, 1957, вып. 5, 112—116

Установлено, что содержание окисленного дубового экстракта (ОЭ) до 3,7‰ улучшает вкус коньячного спирта (КС), избыток ОЭ ухудшает вкус КС. Окисленный таннин положительно влияет на вкус спирта. Положительное влияние таннина усиливается по мере его окисления прямо пропорционально интенсивности цвета и снижается с падением ее. Г. Новоселова

70443. К термической обработке коньячных спиртов. Короткевич А. В., Бекиров У. Н., Бекирова Л. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та виноделия и виноградарства, 1957, вып. 5, 129—134

Термич. обработка коньячных спиртов в течение 2—3 месяцев при 45—60° в дубовых бочонках ~ 20 *л* равноценна 4—5 годам обычной выдержки. На солнечной площадке в течение 3 месяцев равноценна ~ 2 годам обычной выдержки. Увеличение качества при выдержке сопровождается увеличением содержания экстракта, летучих к-т, летучих эфиров, альдегидов, фурфурола, таннина и уменьшением содержания высших спиртов. Термич. обработку рекомендуют для широкого производственного испытания, а также для ускоренной оценки коньячных спиртов. Г. Новоселова

70444. Уточнение определения эфиров в коньячных спиртах. Малькович Ю. Е., Киселева Ю. Ф., Овчинникова И. Т., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 3, 14—15

При определении летучих эфиров SO_2 завышает действительное содержание эфиров особенно в головной и средней фракциях. При определении содержания летучих эфиров методом отгонки из нейтрализованного виноматериала с последующим омылением едкой щелочью необходимо в отгоне определять (йодометрич. методом) кол-во связанной SO_2 и вычитать его из видимого содержания эфиров. Таким методом установлено, что эфиры переходят главным образом в головную фракцию (легколетучие: уксусноэтиловый, уксусноэтиловый, муравьиноэтиловый) и в несколько меньшем кол-ве в хвостовую (более высокомолекулярные летучие эфиры с коэф. ректификации < 1). В средней фракции кол-во эфиров ниже, чем в хвостовой. Г. Новоселова

70445 К. Ароматные спирты и настои для производства ликероводочных изделий. Трусова С. А., Фертман В. К. М., Пищепромиздат, 1957, 143 стр., илл., 4 р. 25 к.

70446 К. Технология солода и пива. Т. I. Производство солода. Билек Вацлав, Блаттный Цтибор, Брожек Карл, Догнал Людвиг, Главачек Франтишек, Лготский Алоис, Махат Франтишек, Мазал Ярослав, Освальд Владимир, Ружичка Моймир, Салач Вацлав, Ткрал-Мирослав, Жила Владимир. Авториз. перев. с чешск. М., Пищепромиздат, 1957, 286 стр., илл., 13 р. 60 к.

70447 Д. Изучение образования вторичных продуктов при спиртовом брожении. Лафон (Contribution à l'etude de la formation des produits secondaires de la fermentation alcoolique. Lafon Madeleine. Thèse doct. Fac. sci. Bordeaux, Paris, Inst. nat. rechn. agron., 1956, 120 p.), Bibliogr. France, 1956, **145,** № 21, 485 (франц.)

70448 П. Установка для сушки солода (Darreinrichtung, insbesondere für Malz) [Miag Vertriebs. Ges. M. b. H.]. Швейц. пат. 298492, 16.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126,** № 24, 5676 (нем.)]

Сушку солода производят в сушилке башенного типа с расположенными друг под другом решетками, снабженной теплообменниками, обогреваемыми отходящим горячим воздухом и горячей водой. С. Сташко

См. также: Колич. определение яблочной к-ты в вине хроматографией на бумаге 69204. Вода для пивовар пром-сти 69606.

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

70449. **Влияние способов обработки на пищевую ценность пищевых продуктов. Сен-Ра** (Le raffinage des produits alimentaires s'effectue-t-il au détriment de leur qualité nutritive? Saint-Rat Louis de), Inds aliment. et agric., 1957, 74, № 1, 7—12; № 2, 95—99 (франц.)

Информация о конференции комитета экспертов Западной Европы, состоявшейся в Вагенингене, и о II симпозиуме (Амстердам) по вопросу о посторонних в-вах в пищевых продуктах и восстановлении их физиологич. ценности путем добавления к ним различных в-в. См. РЖХим, 1957, 39838. В. Грживо

70450. **Пищевая микробиология и здравоохранение. Общие положения. Вильсон** (Symposium on food microbiology and public health: general conclusions. Wilson G. S.), J. Appl. Bacteriol., 1955, 18, № 3, 629—630 (англ.)

В связи с ростом значения общественного питания в Англии и повышения спроса на готовые кулинарные изделия и полуфабрикаты, обсуждается необходимость повсеместного введения строгого и расширенного бактериологич. контроля. Основная задача заключается в профилактич. бактериологич. контроле произ-ва и полуфабрикатов. Т. Сабурова

70451. **О микробиологической порче пищевых продуктов. Полоньи** (A mikroorganizmusok által okozott élelmiszerromlások táplálkozástani jelentősége. Polonyi Pál), Élelm. ipar, 1956, 10, № 5, 151—153 (венг.; рез. русск., нем., англ.)

Отмечается, что ядовитые в-ва, продуцируемые сапрофитами, развивающимися на пищевых продуктах, вызывают поражение печени при биологич. пробе на животных. Их действие может быть уменьшено тепловой обработкой продукта при 100°. Установлены нормы бактериологич. обсемененности для 70 пищевых продуктов. А. Прогорович

70452. **Влияние специфической и неспецифической микрофлоры на пищевые продукты животного происхождения. Петрович** (Uticaj specifične i nespecifične bakteriske mikroflore na namirnice životinjskog porekla. Petrović Mihajlo P.), Poljopr. Vojvod., 1956, 4, № 11, 29—35 (сербо-хорв.)

70453. **Роль микробиологии в развитии быстрого замораживания. Мунх-Петерсен** (Microbiology can boost quick freezing. Munch-Petersen E.), Refrig. J., 1956, 10, № 5, 9, 11—15 (англ.)

Рассмотрено влияние т-ры и скорости замораживания пищевых продуктов на гибель микроорганизмов. Т-ра —3,9° более губительна для большинства микроорганизмов чем —15°. Жиры и сахар, содержащиеся в продукте, оказывают на бактерии защитное действие при замораживании и оттаивании продукта. Перечислены микроорганизмы, в том числе патогенные, которые найдены в замороженных продуктах. Даны практич. указания для охлаждения, замораживания и хранения молока, масла, сыра, рыбы, мяса, плодов и овощей. А. Кононов

70454. **Стерилизация пищевых продуктов ионизирующим облучением. Рейтер** (The sterilization of foods by irradiation. Reuter F. H.), Refrig. J., 1956, 9, № 8, 13, 15—16 (англ.)

Описаны преимущества холодной стерилизации ионизирующим облучением баночных консервов, зараженного долгоносиком зерна и трихиноллёзной свинины по сравнению с обычной тепловой обработкой. Обсуждается необходимость проведения большого кол-ва опытов для доказательства безвредности облученных атомной радиацией пищевых продуктов. В. Гурни

70455. **Симпозиум по мгновенной стерилизации.—** (Symposium over de kort-hoog sterilisatie.—), Conserva, 1956, 5, № 5, 130—144 (гол.)

70456. **Общие основы мгновенной стерилизации пищевых продуктов. Моссел** (De algemene grondslagen van de kort-hoog sterilisatie van voedingsmiddelen. Mossel D. A. A.), Conserva, 1956, 5, № 5, 130—133 (гол.)

70457. **Технология мгновенной стерилизации. Ленигер** (Technologische aspecten van kort-hoog sterilisatie. Leniger H. A.), Conserva, 1956, 5, № 5, 133—140 (гол.)

70458. **Практическое применение мгновенной стерилизации при производстве консервов. Глерюм** (De praktische toepassing van kort-hoog sterilisatie. Glerum J. A.), Conserva, 1956, 5, № 5, 141-144 (гол.)

70459. **Применение силиконов в консервной промышленности. Ксалабардер** (Las siliconas y su aplicación a la industria conservera. Xalabarder Roberto), Inform. conserv., 1957, 5, № 40, 21—22 (исп.)

70460. **Стерилизация воды препаратом Cumasina-NC в пищевой промышленности. Вальтер** (Wasser-Entkeimung mit CUMASINA-NC in der Lebensmittelindustrie. Walter Heinz), Lebensmittel-Ind., 1957, 4, № 4, 131—132 (нем.)

Краткое описание бактерицидных свойств Ag-содержащего препарата Cumasina-NC, применяемого для стерилизации воды на пищевых предприятиях. Препарат убивает кишечную палочку, паратифозные и брюшнотифозные бактерии после 6—12 час. воздействия. В. Гурни

70461. **Документация и ее значение для пищевой промышленности. Пиох, Дюверт, Штрюбинг** (Die Dokumentation und ihre Bedeutung für die Lebensmittelindustrie. Pioch L., Düwert K., Strübing E.), Lebensmittel-Ind., 1957, 4, № 5, 155—156 (нем.)

Научно-исследовательским ин-том питания в Потсдаме — Ребрюкке разработана классификация пищевых в-в, сырья, полуфабрикатов и пищевых продуктов, методов анализа и прочих вопросов, относящихся к пище и питанию. В. Гурни

70462. **О подготовке зерна к помолу. Молинари** (Préparation des blés a la mouture. Molinari C.), Techn. meunièrè, 1957, № 60, 3—6 (франц.)

70463. **Новый лабораторный кондиционер для зерна. Вермейлен** (Un nouveau conditionneur de laboratoire. Vermeylen J.), Bull. Ecole meunerie belge, 1955, 17, № 1, 1—5 (франц.)

70464. **Изменение белков клейковины при прогреве. Фалунина З. Ф., Попадич И. А.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 4, 6—9

Исследовано изменение карбоксильных, аминных и сульфгидрильных групп белковых в-в клейковины пшеницы, а также способности последних к связыванию амилолитич. ферментов, в зависимости от нагревания. Опыты проведены с сырой и сухой клейковиной, отмытой от товарной пшеничной муки 1-го сорта среднего хлебопекарного достоинства. Определялось изменение способности прогретой (20—100°) сырой клейковины связывать основные и кислотные красители (метиленовый синий, сафранин, кислотный хром бордо, кислотный антрахиноновый) и изменение йодредуцирующей способности клейковины при ее прогреве. Кроме того, определялось изменение адсорбционной способности белков по отношению к амилолитич. ферментам, в частности к β-амилазе, при прогреве клейковины. Установлено, что с повышением т-ры нагревания заметно увеличивается сродство клейковины к

основным красителям, что свидетельствует о повышении реакционной способности карбоксильных групп. Сродство клейковины к кислотным красителям сначала уменьшается, а затем при т-ре > 90° несколько возрастает, что указывает на уменьшение реакционной способности аминных групп при прогреве клейковины (до 90°). Йодредуцирующая способность белков клейковины увеличивается с ее нагревом, следовательно, повышается реакционная способность сульфгидрильных групп. Кривая изменения способности клейковины к связыванию ферментов в зависимости от времени и т-ры нагрева имеет волнообразный характер.
А. Емельянов

70465. Качество кукурузной муки различных помолов. Ионеску, Ивэнеску (Valoarea făinurilor de porumb de diferite grade de extracție. Nota preliminară. Ionescu Mircea, Ivănescu Magda), Comun. Acad. RPR, 1956, 6, № 10, 1205—1210 (рум.; рез. русск., франц.)

Фракционированием кукурузной муки получают продукты помола, содержащие меньше крахмала и больше жиров и минер. в-в при уменьшении выходов. Пользуясь этим, можно получить два типа муки: 1) с выходом до 30%, содержащую ≤ 63,19% крахмала. ≥3,37% минер. в-в, ≤8,01% жиров и 2) с выходом 31—100%, содержащую ≤77,99% крахмала, 0,59—1,5% минер. в-в и 2,29—3,35% жиров. Мука 1-го типа имеет большую питательную ценность, 2-го — предназначается для произ-ва крахмала, спирта, бутанола и в качестве корма для свиней.
А. Емельянов

70466. Технология производства ячменных хлопьев. Освальд (Die Technologie der Gerstenflockenanlage. Osswald Gerhard), Lebensmittel-Ind., 1957, 4, № 3, 94—96 (нем.)

При использовании мелкого и кормового ячменя в качестве добавочного несоложенного материала в пивоварении требуется регулирование содержания в нем дубильных в-в, достигаемое удалением оболочек, снижение кол-ва белка и подготовка крахмала, содержащегося в клетках зерна, к осахариванию. Приводятся схема и описание установки для произ-ва с этой целью ячменных хлопьев, производительностью 20 т/сутки.
А. Емельянов

70467. Определение влажности зерна и продуктов его переработки. Гильбо (La détermination de la teneur en eau des céréales et des produits de mouture. Guilbot A.), Meunerie franc., 1957, № 122, 31—34 (франц.)

Рассмотрены официальные методы определения влажности в зерне и муке, принятые в США и европейских странах, и их недостатки. Рекомендуется производить высушивание продукта до постоянного веса при 45—50° в безводн. атмосфере (давление водяных паров порядка 10^{-5} *мм* рт. ст. при 20°, высушивание воздуха P_2O_5). Во избежание погрешностей при измельчении зерна предлагается предварительно подсушивать его в вакууме до 10—30% влажности в течение 1,5—2 час., а затем размельчать при 20° и относительной влажности воздуха в лаборатории 55—70% для окончательного высушивания.
А. Емельянов

70468. Определение минеральных примесей в муке. Братерский Ф., Мельничук М., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 4, 41

Предлагается для определения примесей в муке, дающих хруст при разжевывании, 100 *г* муки из среднего образца обрабатывать 4—5 раз водой при ~ 20°, после чего из остатка выделять минер. примесь (галька, земля, песок).
А. Емельянов

70469. Влияние обработки ClO_2 на свойства пшеничной муки. IV. Биологические свойства муки, не обработанной и обработанной различными дозами ClO_2. Фрейзер, Хикман, Саммонс, Шарратт (Studies on the effects of treatment with chlorine dioxide on the properties of wheat flour. IV.— The biological properties of untreated, normally treated and overtreated flours. Franzer A. C., Hickman J. R., Sammons H. G., Sharratt M.), J. Sci. Food and Agric., 1956, 7, № 7, 464—470 (англ.)

Проверялась биологич. ценность муки, обработанной при нормальной дозировке ClO_2 (0,0027%) и увеличенной в 10 раз. Контролем служила мука, не обработанная ClO_2. Опытами, проведенными с крысами, не установлено вредного действия на последних муки, обработанной ClO_2, а также не обнаружено снижения пищевой ценности такой муки. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 49943.
В. Базарнова

70470. Технологические схемы переработки пшеничной муки с пониженными хлебопекарными качествами. Збарский Н. Ш., Гиммерверт Р. В., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 4, 39—41

Рассмотрены результаты массовых опытных выпечек пшеничных батонов из муки с повышенной диастатич. активностью (350—460 ед.), полученной из зерна, подвергшегося самосогреванию или сушке при неправильном тепловом режиме. Опыты проводились с опарным и безопарным ведением теста. Лучшие результаты в 1-м случае получены при добавлении в опару 16% сброженной мучной болтушки или 5—6,5% спелого теста. В 2-м случае добавление в тесто 30% мучной сброженной болтушки дало нарезные батоны (0.4 *кг*) лучшего качества на хлебозаводе, оборудованном агрегатами системы Рабиновича. Описана рецептура и технологич. режим тестоведения опарным и безопарным способом с добавлением мучной болтушки и спелого теста.
А. Емельянов

70471. О связи градуса кислотности с величинами pH муки, теста и хлеба. Вутцель (Über Beziehungen zwischen Säuregrad und pH-Wert bei Mehl, Teig und Brot. Wutzel H.), Brot. und Gebäck, 1957, 11, № 5, 101—106 (нем.)

Обсуждается значение измерения pH для контроля хлебопечения. Для уменьшения вредного влияния проросших зерен тесто ведут при pH 4,5—4,6; для защиты от тягучей болезни при pH 5,0—5,2. Оптим. pH для пшеничного теста равен 5. Описан метод измерения pH и электрометрич. определения кислотности в тесте. Проведенными опытами установлено, что буферность теста зависит от помола муки. По одному определению кислотности муки и теста нельзя создать условий, предупреждающих снижение качества хлеба при пользовании мукой из проросших зерен или зараженной тягучей болезнью.
А. Емельянов

70472. Микробиологические исследования ржаных заквасок, приготовленных в лабораторных условиях. Косевская (Mikrobiologiczne badania zakwasów żytnich wyprodukowanych w warunkach laboratoryjnych. Kosewska Lidia), Przem. spożywczy, 1956, 10, № 6, 243—246 (польск.; рез. русск., англ.)

Определен колич. и качеств. состав микрофлоры заквасок, а также титр кишечной палочки. Сделана попытка определения оптимального отношения бактерий к дрожжам в заквасках. Установлено отсутствие уксуснокислых бактерий в закваске, следовательно, слегка ощутимый запах уксусной к-ты в заквасках является результатом деятельности молочнокислых бактерий.
А. Прогорович

70473. О химическом методе рыхления теста. Роч (Über ein chemisches Teiglockerungsverfahren. Rotsch A.), Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1957, 10, № 6, 196—197 (нем.)

Описан предложенный Селманом метод рыхления теста кислородом, выделяющимся при распаде H_2O_2 под каталитич. влиянием ферментов, и более ранние способы рыхления теста кислородсодержащими в-вами.

Приведены результаты сравнительных опытов рыхления теста методом Селмана с обычным дрожжевым.
Н. Гарденин

70474. **Изучение хлебопечения (XV). Механизм размягчения теста тиогликолевой кислотой. Мацумото, Симода. (XVI). Стимуляторы брожения теста. Мацумото, Ива, Минами** (パン醸焙に關する研究.第15報. Thioglycolic acidのDough軟化機構について. 松博本，下田ミチ. 第16報. Dough醱酵促進物質について. 松本博，岩幾江，南裕子），松酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, **34**, № 9, 410—414; 414—419, 29—30 (японск.; рез. англ.)

XV. Степень размягчения теста под действием тиогликолевой к-ты (I), применяемой в кол-вах от 0,5 до 5 *мг*%, определялась фаринографом, экстенсографом и пластометром. По мере увеличения кол-ва **I**, при консистенции теста, соответствующей 500 ед. Брабендера, ширина фаринограммы уменьшалась, водопоглотительная способность, время тестообразования, разжижение теста после 20-минутного замеса увеличивались. Релаксация теста при установленной нагрузке, фиксируемая экстенсограммой, также увеличивалась; кривая релаксации понижалась. Вязкость теста понижалась: скорость истечения по пластометру увеличивалась. Опыты амперометрич. титрования, показавшие повышение кол-ва SH-групп во взвеси клейковины в 0,1 н. CH_3COOH при р-ции с **I**, приводят к выводу, что размягчение теста происходит вследствие восстанавливающего действия I на S—S-связи клейковины.

XVI. Исследовалось влияние на брожение компонентов муки — крахмала и клейковины, фосфатов и источников N. Определялась скорость газообразования (СГ): а) мучного, крахмального и синтетич. теста, состоящего из смеси очищ. крахмала и клейковины, замешиваемых на сложной среде Аткина (ССА), содержащей NaH_2PO_4, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, KCl, аспарагин (II), тиамин (III), пиридоксин, ниацин, в качестве буферного р-ра — цитрат натрия, сахар; б) мучного теста, замешиваемого с заменой ССА водой, содержащей сахар в кол-ве, равном содержанию его в ССА, и с ССА, при последующем исключении из нее II и III; в) крахмального теста, замешиваемого с ССА и также при последовательном исключении из нее II, III и фосфата; г) крахмального теста, приготовляемого с ССА и с заменой в ней II мочевиной, $(NH_4)_2SO_4$ или NH_4Cl в кол-вах, равных по содержанию N, с применением различного сорта дрожжей. Во всех случаях брожение длилось 3 часа при 30° и одинаковом кол-ве дрожжей. Установлено: 1) СГ крахмального и синтетич. теста достигала уровня мучного теста; 2) составными частями ССА, ускоряющими газообразование мучного теста, являются **II** и **III**; 3) сравнение СГ мучного и крахмального теста, замешиваемых на ССА и на ССА с исключением из нее **II**, **III** или фосфата, показывает, что **III**, фосфаты и источники N, содержащиеся в муке, ускоряют СГ, но кол-во их, за исключением фосфата, недостаточно для достижения максим. СГ; 4) максим. СГ в крахмальном тесте, в зависимости от источника N, при разных дрожжах изменялась, в одном случае она была больше в присутствии мочевины, в другом — **II**. Сообщение XII см. РЖХим, 1957, 59527.
В. Базарнова

70475. **Значение кислорода при замешивании теста. Хоторн, Тодд** (Effetti dell'ossigeno nella preparazione della pasta di panificazione. Hawthorne J., Todd J. P.), Dolciaria internaz., 1956, **6**, № 12, 289—295 (итал.) Transl.— Biscuit Maker and Plant Baker 1956, **7**, № 4, 271

См. РЖХим, 1956, 70308.

70476. **Рецептура сдобных хлебных изделий из дрожжевого теста. Харкин** (Some yeast goods for the pastrycook. Harkin Wm.), Australas. Baker and Millers' J., 1957, **60**, № 2, 75, 77—78 (англ.)

70477. **Улучшение качества хлеба при выпечке в автоматических печах. Эккардт** (Die Verbesserung der Brotqualität beim Backen in automatischen Öfen. Eckardt), Bäcker und Konditor, 1957, **11**, № 4, 17 (нем.)

Описано устройство для предварительного пропекания теста применительно к конвейерным печам. Для сформованного ржаного теста, напр., такую обработку проводят в течение 4 мин. при 450°. Предварительное пропекание повышает качество хлеба и улучшает условия образования корки, увеличивает производительность хлебопекарных печей и обеспечивает выпечку хлеба хорошего качества из более жидкого теста.
А. Емельянов

70478. **О добавлении воды к муке при проведении испытаний на альвеографе Шопена. Мас, Пиротт** (L'alvéographe de Chopin; hydratation constante ou variable? Maes E., Pirotte A.), Bull. École meunerie belge, 1956, **28**, № 6, 118—123 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 53258

70479. **Способы изготовления кондитерских изделий. Донк** (Handleiding bij de fabricage van suikerwerk. XXIII. Donk A. B.), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1957, **25**, № 5, 177—178 (гол.)

Части XIII—XXII см. РЖХим, 1957, 67789.

70480. **Аппарат для быстрой поджарки зерен в производстве драже. Блашке** (Der Schnellröster im Drageebetrieb. Blaschke Heinr.), Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1957, **10**, № 6, 214—215 (нем.)

Для поджаривания миндаля, арахисовых и лесных орехов при произв-ве драже рекомендуется использование, вместо применяемых противней и обжарочных печей, аппарата для быстрой поджарки кофейных зерен. Применение этого аппарата значительно повышает производительность и улучшает качество продукта. Описан технологич. процесс произ-ва драже.
Н. Гарденин

70481. **Бисквитная фабрика в Нанте. Ронсье** (La biscuiterie nantaise. Roncier M.), Techn. meunière, 1956, № 59, 6—10 (франц.)

70482. **Хранение плодов. Буш** (How to store fruit. Bush Raymond), Country Life (London), 1955, **118**, № 3063, 664—665 (англ.)

Описано устройство подвалов для хранения яблок и груш в течение зимы. Подвалы оборудованы многоярусными стеллажами, отдельные помологич. сорта плодов размещают на разных полках. Лучших результатов достигают при завертывании плодов (каждого экземпляра в отдельности) в газетную или вощеную бумагу и укладке их на картонные подносы со спец. углублениями, размеры которых соответствуют диаметру плодов. Дана рекомендация способов подготовки подвалов к хранению.
В. Гурни

70483. **Хранение в контролируемой атмосфере. Джонс** (C. A. storage comes West. Jones George W.), West. Fruit Grower, 1957, **11**, № 2, 59—61 (англ.)

Опыты показали, что хранение плодов при низких т-рах в спец. газонепроницаемых помещениях при строгом регулировании содержания CO_2 и O_2 в воздухе (низкое содержание O_2 и высокое содержание CO_2) удлиняет сроки хранения, сохраняя качество продукта. Установлено, что конц-ии 3—5% O_2 и 5—10% CO_2 обеспечивают максим. длительность хранения. Требуется устройство спец. камер, снабженных газоанализаторами. Приложена схема установки, регулирующей содержание CO_2 и O_2 в камере хранения. Хранение плодов в полиэтиленовой упаковке также дало положительные результаты, но регулируемый режим более эффективен.
Г. Малышкина

70484. **Хранение в транспортирование плодов и овощей в Австралии. Хикс** (Some engineering aspects of fruit and vegetable handling. Hicks E. W.), Food Technol. Austral., 1956, 8, № 12, 655, 657, 659, 661, 669 (англ.)

70485. **Изменение цвета и пигмента в мякоти яблок сорта McIntosh после выгрузки из хранилища. Франсис, Харни, Балстрод** (Color and pigment changes in the flesh of McIntosh apples after removal from storage. Francis F. J., Harney Patricia M., Bulstrode Pamel C.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci. 65, Ithaca, N. Y., 1955, 211—213 (англ.)

70486. **Хранение цветной, брюссельской и спаржевой капусты. Сайкс, Тинсли** (Preservation of brassicas. Sykes S. M., Tinsley I. J.), Refrig. Cold Storage and Air Condit., 1956, **27**, № 1, 24, 26, 30 (англ.)

Краткий обзор способов обработки, упаковки и хранения капусты. Перед замораживанием капусту охлаждают воздухом или водой, чистят, моют, бланшируют паром (3—5 мин. спаржевую и 5—7 мин. брюссельскую), охлаждают, упаковывают в металлич. формы и замораживают. Г. Малышкина

70487. **Консервирование плодов и овощей. Диккинсон** (Fruit and vegetable canning. Dickinson Denis), Food Manufacture, 1957, **32**, № 3, 112—114 (англ.)

Краткое изложение докладов на Третьем международном конгрессе работников консервной пром-сти. Т. С.

70488. **Влияние состава сахарного сиропа на вкус и консистенцию консервированных компотов из персиков с неотделяющейся косточкой. Джослин, Леонард, Хинрейнер, Филиче** (Effect of sirup composition on flavor and texture of canned clingstone peaches. Joslyn M. A., Leonard Sherman, Hinreiner Elly, Filice Bruno), Food Technol., 1957, **11**, № 3, 170—176 (англ.)

Изучено влияние на вкус и консистенцию персиков в консервированных компотах частичной замены в заливочном сиропе сахарозы патокой. Опыты проводили с несколькими сортами персиков с неотделяющейся косточкой. Сироп содержал 40% сахарозы. Сахарозу частично заменяли кристаллич. глюкозой и различными сортами патоки. Показано, что при замене 25% сахарозы кукурузной патокой плоды в компоте заметно уплотняются. Плотность плодов тем выше, чем большее кол-во сахарозы заменено патокой и чем выше содержание солей Са в патоке. Увеличение содержания кальция в патоке на 0,001% заметно влияет на увеличение плотности консистенции персиков. При замене 50% сахарозы патокой плоды приобретают жесткую резинистую консистенцию. При замене 25% сахарозы патокой или кристаллич. глюкозой вкус компотов из персиков не меняется, при дальнейшем увеличении кол-ва добавляемой патоки балльная оценка компотов при дегустации снижается. Т. Сабурова

70489. **Значение pH при консервировании плодов хлебного дерева (*Artocarpus integrifolia*); влияние добавления кислоты или других плодов к консервируемому продукту. Бхатия, Сиддаппа, Лал** (Role of pH in the canning of jack fruit (*Artocarpus integrifolia*): effect of adding acid of other fruits to the canned product. Bhatia B. S., Siddappa G. S., Lal Girdhari), J. Sci. Food and Agric., 1956, **7**, № 8, 531—534 (англ.)

Плоды хлебного дерева имеют pH 5,0—5,8. Для повышения эффективности стерилизации консервов в кипящей воде рекомендуется добавлять к заливочному сиропу 0,75—1,0% лимонной к-ты, что понижает значение pH до $<4,5$, или консервировать плоды хлебного дерева в смеси с другими более кислыми плодами: манго *Bangalora*, манго *Raspuri* или ананасами. Т. Сабурова

70490. **Сохранение активности млечного сока плодов дынного дерева при консервировании. Юэ** (Note sur la conservation del àctivité du latex de papaye au cours du stokage. Huet R.), Fruits, 1956, **11**, № 4, 168—170 (франц.)

Изучено влияние метода сушки и хранения млечного сока плодов дынного дерева на сохранение активности содержащегося в нем папаина (I). Млечный сок высушивали в простом сушильном и вакуум-сушильном шкафу при 48° и 50° без добавления и с добавлением 2% и 0,5% гипосульфита натрия. Полученные высушенные образцы хранили в открытом сосуде на воздухе, в эксикаторе и в вакууме во влажной атмосфере. Показано, что лучше всего активность I сохраняется в эксикаторе. При хранении на воздухе и во влажной атмосфере активность I быстро падает. При прочих равных условиях стойкость I при хранении зависит от индивидуальных свойств образца. Образцы, высушенные в вакууме, лучше сохраняют свою активность, чем образцы, высушенные при атмосферном давлении. Добавление 2% гипосульфита снижает активность I. Добавление 0,5% гипосульфита способствует лучшему сохранению активности фермента, только при условии хранения образца в эксикаторе. Для получения и сохранения активного препарата рекомендуется высушить млечный сок в вакуум-сушильном шкафу при 50° и хранить без доступа влаги. Т. Сабурова

70491. **Влияние различных способов варки на сохранение окраски овощной фасоли и содержание в ней аскорбиновой кислоты. Нобл, Гордон** (Ascorbic acid and color retention in green beans cooked by different methods. Noble Isabel, Gordon Joan), J. Amer. Diet. Assoc., 1956, **32**, № 2, 119—122 (англ.)

70492. **Об определении дифенила. Бенк** (Über die Erkennung von Diphenyl. Benk E.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 7, 157 (нем.)

Описываются получение, свойства и различные методы определения дифенила, нашедшего в настоящее время применение для консервирования плодов. Л. Шулов

70493. **Влияние условий хранения на процесс сушки картофеля. Пазоурек** (Vliv skladování na ztrátu vody bramborových řízků. Pazourek J.), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 9, 408—412 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Установлено, что: 1) скорость высыхания ломтиков не зависит от длительности хранения картофеля, 2) при высушивании ломтиков при т-ре $< 50°$ нет заметной разницы в скорости сушения; при 60, 70 и 80° скорость сушения почти одинакова для достижения удаления воды на 100%; при удалении воды на 50% скорость высушивания пропорциональна т-ре, 3) содержание сухих в-в в клубнях до апреля почти не изменяется, а с июля повышается. При хранении картофеля в оксигумалите скорость высушивания его идет медленнее, чем у обычно хранимого картофеля, и этот препарат задерживает скорость сушки. Содержание сухих в-в в картофеле в конце хранения меньшее, чем у картофеля, сохраняемого без оксигумалита. Н. Баканов

70494. **Метод защиты поверхностей некоторых материалов при сушке сублимацией. Меллор** (A method for protecting the surfaces of some materials in freeze drying. Mellor J. D.), Vacuum, 1954 (1957), **4**, № 3, 341 (англ.; рез. франц.)

Сушка методом сублимации (лиофилизация) продуктов с большим содержанием сахара, напр. абрикосо-

вого и персикового пюре, не дает однородно высушенного продукта. Пюре перед загрузкой в сублиматор замораживали на противнях. Давление в сублиматоре понижали до 0,1 *мм* рт. ст. в течение 50 мин. На поверхности пюре образовалась клейкая пленка, затрудняющая сушку: пюре прилипало к дну противеня. Следующий способ устранял недостатки. В противень, помещенный при —20°, наливали дистилл. воду при 1° и замораживали ее, получая слой льда в 2,5—3,2 *мм* толщиной. На слой льда наливали пюре при 1° слоем 6,4—9,5 *мм*. Поверхность пюре выравнивали потряхиванием и постукиванием противня. На поверхности пюре в сублиматоре образуется слой льда, толщиной 2,5—3,2 *мм*. Продукт, высушенный таким способом, однороден и не прилипает к противню. А. Кононов

70495. Сгущенное и сухое кокосовое молоко. Сиддаппа, Бхатия, Лал (Coconut milk concetrate and powder. Siddappa G. S., Bhatia B. S., Lal Girdhari), Bull. Centr. Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1956, **5**, № 13, 311 (англ.)

Измельченную мякоть спелого кокосового ореха обрабатывают 3—4-кратным кол-вом воды при 50° и прессуют. Экстракт охлаждают для отделения масла, кокосовое молоко сгущают под вакуумом до 68—70° Бр. Сгущенное молоко белого цвета слегка солоноватого вкуса с приятным запахом кокосового ореха быстро восстанавливает натуральные свойства при добавлении воды, в виде баночных консервов хорошо сохраняется до 3 лет. После добавления сахара концентрат сушат для получения сухого молока. Молочный порошок легко растворяется в воде, давая опалесцирующий р-р желтоватого оттенка и приятного вкуса. Оба продукта могут быть использованы в кондитерской пром-сти и кулинарии. Приведен хим. состав сгущенного молока. В. Гурни

70496. Современные методы концентрирования соков кислых плодов. Ашоне (I moderni orientamenti nella concentrazione dei succhi di agrumi. Ascione Gustavo), Calore, 1956, **27**, № 4, 161—172 (итал.)

Обзор. Библ. 14 назв.

70497. Факторы, увеличивающие возможный срок хранения замороженного концентрата апельсинного сока. Рауз, Аткинс, Мур (Factors contributing to the storage life of frozen concentrated orange juice. Rouse A. H., Atkins C. D., Moore E. L.), Food Technol., 1957, **11**, № 4, 218—221 (англ.)

Концентрат (К) плотностью 42° Бр., содержащий 50 *мг* пектина на 100 *г* центрифугата при 4°, сохраняет стойкость консистенции в течение 50 суток, тогда как К, содержащий 29 *мг* пектина на 100 *г*, сохраняет свою консистенцию только в течение 10 суток. Активность пектинэстеразы (ПЭ) в обоих К составляла ~4 ед. Пробы с высоким или низким содержанием пектина, но с активностью ~18,5 ед. сохраняли свою консистенцию в течение 3,5 и 1,5 суток соответственно. Поэтому при одинаковой активности ПЭ пробы апельсинного К с высоким содержанием пектина дольше сохраняют свою консистенцию, чем пробы с низким содержанием пектина. Возможный срок хранения К с одинаковым содержанием пектина зависит от активности ПЭ. Продукт с высокой активностью ПЭ менее стоек, чем с низкой. В процессе хранения при 4° содержание водорастворимого пектина снижается с уменьшением мутности К. Водорастворимый пектин и тонкодисперсные белые взвешенные частицы несут отрицательные заряды, а хроматофоры — положительные заряды. Хроматофоры полностью выпадают в виде хлопьев при явном осветлении К. Г. Новоселова

70498. Микробиологическая обсемененность, как показатель санитарного состояния замороженных цитрусовых продуктов. Вон, Мердок (Sanitary significance of microorganisms in frozen citrus products. Vaughn Reese H., Murdock D. I.), Amer. J. Public Health, 1956, **46**, № 7, 886—894 (англ.)

Установлено, что микроорганизмы кишечной группы часто присутствуют на поверхности и внутри плодов, находящихся на дереве, и не могут быть полностью удалены при мойке апельсинов. Эти микроорганизмы не развиваются и быстро погибают в свежем апельсинном соке и в соке, полученном разведением цитрусовых концентратов, но хорошо выживают в замороженных цитрусовых концентратах. Споры *Clostridium parabotulinum* могут присутствовать, но не прорастают в цитрусовых продуктах. Дрожжи и плесени не могут достаточно быстро развиваться и вызвать порчу продукта в нормальных условиях произ-ва апельсинных концентратов. Наибольшую опасность представляют молочнокислые бактерии и уксуснокислые бактерии, хорошо развивающиеся в свежих апельсинных соках и частично сгущенных концентратах. Необходим строгий производственно-санитарный контроль оборудования для своевременного обнаружения очагов размножения указанных микробов. Тщательная мойка сырья с применением моющих средств и последующее промывание хлорированной водой снижает обсемененность поступающего сырья на 80—99%. Кратковременное нагревание (15 сек.) при 65—85° для стабилизации консистенции сока также значительно снижает обсемененность соков. Присутствие микроорганизмов кишечной группы не отражает санитарного состояния и доброкачественности замороженных цитрусовых концентратов. Т. Сабурова

70499. Изучение приготовления сока цитрусового плода натсумикан (XIX). Механизм потемнения сока (7). N-глюкозид. Номура (夏蜜柑果汁製造に關する基礎的研究.第19報.果汁の褐變機構について(其の7(窒素配糖體.野村男次),醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, **33**, 279—281 (японск.; рез. англ.)

Изучено влияние N-глюкозида на потемнение сока. Установлено, что р-ция между глюкозой и глицином протекает с образованием большого числа соединений. Из семи выделенных в-в N-глюкозид, образующийся в результате р-ции между редуцирующими сахарами и аминокислотами, является одним из наиболее важных промежуточных продуктов, обусловливающих потемнение сока. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 53307. В. Гурни

70500. Исследование сока красной и черной смородины методом хроматографии. I. Анализ красящих веществ хроматографией на бумаге. Мелитц, Матцик (Über Untersuchungen an roten und schwarzen Johannisbeersäften. 1. Mitt. Papierchromatographische Untersuchungen der Farbstoffe von roten und schwarzen Johannisbeersäften. Mehlitz A., Matzik B.), Flüssiges Obst, 1957, **24**, № 3, 7—9 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 43263.

70501. Молочная промышленность Швеции. Цывинский, Глудзь (Mleczarstwo w Szwecji. Cywiński T., Głódź M.), Przegl. mleczarski, 1957, **5**, № 5, 3—8 (польск.)

70502. Применение ультразвука в молочной промышленности. Пельтола (Ultraääniaallot ja maitotalous. Peltola Erkki), Karjantuote, 1956, **39**, № 24, 753—757 (финск.)

Обзор. Библ. 6 назв. А. П.

70503. Мгновенная стерилизация молочных продуктов. Галеслот (Steriliseren van zuivelprodukten door middel van verhittingen op zeer hoge temperaturen gedurende zeer korte tijd. Galesloot Th. E.), Conserva, 1956, **5**, № 5, 140—141 (гол.)

70504. Пастеризация молока. Вольтер (Die Sicherung der Milcherhitzung. Wolter Hans), Dtsch. Milchwirtsch., 1955, **2**, № 9, 200—202 (нем.)

Пастеризаторы для молока недостаточно обеспечивают уничтожение патогенных, в частности туберкулезных бактерий, из-за неточного соблюдения миним. т-р пастеризации и недостаточно точных показаний термометров. Предлагается применить автоматич. установку для пастеризации молока. Колебания т-ры пастеризации молока должны быть в пределах ± 0,5°. В случае отклонения т-ры установка должна переключаться автоматически в течение 3 сек. Система, регулирующая т-ру, должна выравнивать колебания т-ры протекающего молока, кол-во поступающего молока, давление и т-ру пара. В. Фавстова

70505. **Обогащение молока эргокальциферолом.** **Фрагнер, Мозингер** (Obohacování mléka ergokalciferolem. Fragner Jiří, Mosinger B.), Průmysl potravin, 1956, 7, № 11, 514—517 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

В производственном масштабе проведены опыты по витаминизации молока эргокальциферолом. А. П.

70506. **Изменения температуры пастеризованного молока при разливе в бутылки, хранении и реализации.** **Рацлафф** (Observations on temperature changes in pasteurized milk during bottling, storage and distribution. Ratzlaff Alfred), J. Milk and Food Technol., 1955, 18, № 8, 195—199 (англ.)

70507. **Санитарно-гигиенический контроль при обработке потребительского молока. Ос** (Hygienekontroll ved meieribeeandlingen av konsummelk. Aas Gunnar), Meijeritieteell. Aikakausk., 1955, 17, № 1, 134—148. Discuss., 148—168 (шведск., датск.); Meieriposten, 1955, 44, № 31, 667—673; № 32, 692—699 (норв.)

Указан единый порядок контроля качества молока в Норвегии (через 48 час. хранения при т-ре 17° производится проба молока на вкус и через 24 часа хранения при той же т-ре определение титра кишечной палочки и редуктазная проба) с детальным изложением новых упрощенных и усовершенствованных методов отбора пробы и анализов, а также аппаратуры. Предложен проект единой стандартной схемы оценки качества потребительского молока и сливок: а) определение кол-ва микроорганизмов и титра кишечной палочки (рекомендуемая норма: 30 000 бактерий в 1 *мл* и отсутствие кишечной палочки в 0,1 *мл*) до помещения молока в термостат при т-ре 17°, б) через 24 часа хранения в термостате при т-ре 17° органолептич. оценка (в баллах), определение кол-ва микроорганизмов и редуктазная проба, в) через 48 час. повторная органолептич. оценка, определение кислотности и редуктазная проба. Л. Кондратьева

70508. **Об обнаружении разбавления молока водой.** **Берд, Истгор** (Some aspects of the detection of watering in milk. Bird E. W., Ystgaard O. M.), J. Dairy Sci., 1955, 38, № 4, 435—456 (англ.)

Эксперим. проверка показала, что наиболее точные данные о кол-ве воды, добавленной в молоко, получаются по ф-ле Элдсона и Штуба: % добавленной воды $= [(T - T_1)/T] \cdot (100 - TS)$, где T — средняя т. зам. нормального молока, равная —0,550°, T_1 — т. зам. исследуемого молока, TS — содержание сухих в-в в молоке. Общее содержание сухих в-в можно достаточно точно определить по модифицированной ф-ле Херингтона: $TS = 1{,}2537\,F + [286\,(L + 3)/(L + 1000)] - 0{,}15$, где F — содержание жира, L — показания лактометра при т-ре молока 30°. А. Орлов

70509. **О редуктазной пробе. Стургордс** (Synpunkter pa reduktasprovet. Storgards Torsten), Hyg. revy, 1955, 44, № 6, 269—274 (шведск.)

Обзор исследований по редуктазной пробе, применяемой для оценки качества молока, поставляемого на приемные молочные пункты. Подтверждена надежность и быстрота этого метода для практич. целей и его преимущество перед методом определения бактериальной обсемененности. Л. Кондратьева

70510. **О пробе на пероксидазу для обнаружения нагревания молока. Биндер** (Über die Peroxydaseprobe als Hocherhitzungsnachweis. Binder W.), Österr. Milchwirtsch., 1955, 10, № 13, 173—174 (нем.)

Обсуждается вопрос пригодности пробы на пероксидазу для обнаружения высокой пастеризации молока. Признано, что р-ция на пероксидазу пригодна только при контроле молока, отобранного непосредственно из пастеризатора, и следует совершенно отказаться от нее при установлении пастеризации молока, находящегося уже в торговой сети. При длительном хранении молока, пастеризованного при 88—90°, снова обнаруживается положительная р-ция на пероксидазу, вследствие ее регенерации. При добавлении небольшого кол-ва сырого молока, а также после самопроизвольного сквашивания р-ция на пероксидазу вновь становится отрицательной. Лучшим контролем высокой пастеризации является температурная диаграмма, а для обнаружения добавления сырого молока — фосфатазная проба, с помощью которой можно открыть примесь 0,5% сырого молока. См. также РЖХим, 1956, 53042; 1957, 6684. Н. Брио

70511. **Состав и микроструктура молозива. Тиняков Г. Г.,** Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молочн. пром-сти, 1955, вып. 5, 37—47

70512. **Определение лактозы в молоке, изменившемся вследствие ферментации лактозы; условия количественного гидролиза лактозы в сыворотке. Саэнс-Ласкано-Руис** (Le dosage du lactose dans les laits altéres par fermentation lactique; les conditions d'hydrolyse quantitative du lactose dans un lactoserum. (Suite). Saenz Lascano Ruiz J. M-me), Ann. falsific. et fraudes, 1954, 47, № 547—548, 285—305 (франц.)

Начало см. РЖХим, 1956, 80073.

70513. **Автоматический контроль специфических параметров некоторых молочных продуктов в потоке. Вайнберг А. Я.,** Тр. Всес. н.-и. ин-т молочн. промсти, 1956, вып. 16, 62—76

Разработан способ контроля специфич. параметров некоторых молочных продуктов измерением их электрич. сопротивления. Лабор. исследования и производственные испытания этого способа показали практич. возможность автоматич. контроля содержания жира в высокожирных сливках, сухих в-в в сгущенном молоке с сахаром. Подтверждена возможность применения для этой цели промышленных кондуктометров с соответствующими электродными ячейками проточного типа. Е. Богданова

70514. **Доставка проб молока для определения содержания жира на автоцистерне в летнее время. Рагсдейл, Кук, Зиммерман, Шапп** (Handling butterfat samples on tank trucks in summer temperatures. Ragsdale H. L., Cook Earl W., Zimmermann Albert F., Shupp B. A.), Amer. Milk Rev., 1955, 17, № 7, 66, 68—104 (англ.)

Среднесуточное содержание жира в свежих образцах молока незначительно отличалось от содержания жира в объединенных образцах, собранных в течение 15 дней и хранившихся в спец. шкафу автоцистерны при 3—9°. Пробы молока консервировали сулемой. А. Орлов

70515. **Полиэтиленированная бумага для молочной тары. Часть II. Бозони** (La carta politenata per i contenitori del latte. Parte II. Bosoni A. G.), Mater plastiche, 1955, 21, № 9, 753—755 (итал.)

Молочная посуда из полиэтиленированной бумаги (ППБ) имеет значительные преимущества перед стеклянной в санитарно-бактериологич. отношении. В молоке, разлитом в ППБ, лучше сохраняются аскорбино-

вая к-та (I) и рибофлавин. Содержание I в молоке в стеклянной посуде при действии прямого солнечного света через 10 мин. снижается на 70%, в молоке в ППБ через 1 час на 8—15%; под влиянием рассеянного света через 6 час. кол-во I соответственно уменьшается на 70—85% и 0—10%. ППБ успешно применяется в ряде западно-европейских стран. Часть I см. РЖХим, 1957, 53324. Л. Песин

70516. **Кисломолочный продукт из молока верблюдиц (чал). Киселева Н.**, Молоч. пром-сть, 1956, № 7, 31—33

На основании изучения микрофлоры чала и различных способов его приготовления установлено, что в состав микрофлоры заквасок должны входить молочнокислые палочки (группа *B. casei*), молочнокислые стрептококки (*Str. thermophilus*) и дрожжи, сбраживающие лактозу. Для равномерного развития молочнокислого и спирт. брожения соотношение дрожжей и молочнокислых бактерий должно быть 3 : 1. Закваски следует вносить не более 10%, заквашенное молоко выдерживать 8 час. при 25° (до сквашивания), а затем 16 час. при 20° для замедления молочнокислого брожения и создания условий для образования спирта. Для приготовления чала из пастеризованного молока последнее следует пастеризовать при 65° в течение 30 сек. А. Прогорович

70517. **Йогурт и другие кисломолочные продукты, приготовляемые на чистых культурах. Часть II. Дэйвис** (Yoghurt and other cultured milks. Part II. Davis J. G.), J. Soc. Dairy Technol., 1956, 9, № 3, 117—122 (англ.)

Рассматривается влияние технологич. режима произ-ва йогурта на его качество. Лучшую консистенцию продукта получают при пастеризации молока при 80—85° 15—30 мин., при 95° 2—3 мин. или при мгновенном нагревании до 130—135°. Гомогенизация при 175 *ат* также действует положительно. Молоко сквашивают культурами *Str. thermophilus* и *L. bulgaricus* при 43—46° (но не ниже 40°). Аромат йогурта связан с образованием ацетальдегида, главным образом *L. bulgaricus*. Описаны методы контроля кислотности и консистенции. Часть I, РЖХим, 1957, 21440. Н. Баранов

70518. **Усовершенствования в производстве чистых молочнокислых культур. Теплый** (Technická zdokonalení ve výrobě čistých mlékařských kultur. Teplý Miloš), Průmysl potravin, 1956, 7, № 6, 252—255 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Обзор. Библ. 6 назв. А. П.

70519. **Разработка единых микробиологических методов контроля качества мороженого. Стыблова** (Vypracování jednotných mikrobiologických metod pro mražený smetanový krém. Stýblová Anna), Průmysl. potravin, 1956, 6, № 10, 514 (чешск.)

Уточнена техника разведения и посева, а также выбор подходящей питательной среды для культивирования микроорганизмов. Наиболее быстрое таяние образца происходит в водяной бане при 40°. На точность определения влияет т-ра воды, используемой для разбавления (35—40°). Из 7 исследованных питательных сред лучшие результаты получены при посеве на мясопептонный агар с лактозой или сахарозой при 72-часовой инкубации. Б. Адамец

70520. **Подсгущение молока на первичных заводах — способ увеличения производства молочных консервов. Орлова Л., Штальберг С.**, Молочн. пром-сть, 1956, № 4, 27—29

Изучалось влияние 4-кратной термич. обработки молока, условия хранения и стойкость подсгущенного молока (ПМ). Установлено, что подсгущение молока следует производить до конц-ии ⩽45% сухих в-в, при этом вязкость изменяется незначительно, а повышение кислотности не влияет на качество готового продукта. ПМ следует охлаждать до +3°. Срок хранения при этой т-ре до 2 месяцев. При изготовлении сухого молока из смеси цельного и ПМ в смесь следует добавлять ⩽45% ПМ (в расчете на сухое в-во смеси). Сухое молоко из такой смеси не отличается от обычного сухого молока. Сгущенное молоко с сахаром, выработанное из смеси с ПМ, отличается хорошим качеством, но имеет несколько повышенную вязкость. Применение ПМ увеличивает мощность молочноконсервных з-дов при произ-ве сгущенного молока с сахаром на 25—30% и повышает коэф. использования мощности цехов сушки на 35—40%. А. Прогорович

70521. **Непрерывно-поточный способ производства сгущенного молока с сахаром. Страхов В. В.**, Тр. Всес. н.-и. ин-т молочн. пром-сти, 1956, вып. 16, 5—28

Разработан непрерывно-поточный способ произ-ва сгущенного молока с сахаром, характеризующийся: 1) непрерывным выпариванием смеси молока с сахаром в 2-ступенчатой вакуум-выпарной установке, при использовании принудительной циркуляции с промежуточным подогреванием сгущаемой жидкости и кондуктометрич. метода контроля конц-ии сухих в-в в потоке; 2) непрерывным процессом охлаждения — кристаллизации продукта с применением вакуум-охлаждения и затравки. Способ повышает производительность установок и качество продукции, сокращает расход пара на 25—30%, расход воды на 20—25%, производственные площади на 15%. Е. Богданова

70522. **К вопросу стабилизации солевого состава молока в производстве сгущенного стерилизованного молока. Чекулиева Л. В.**, Тр. Вологодск. молочн. ин-т, 1956, вып. 14, 207—216

Na-цитрат, как стабилизатор, удерживает pH молока при сгущении на более высоком уровне и этим повышает тепловую стабильность молока, а также способствует отстою жира; поэтому гомогенизация молока является обязательной в произ-ве сгущенного стерилизованного молока. Na-цитрат можно вносить в пастеризованное молоко до сгущения в вакуум-аппарате, что делает возможным выработку сгущенного стерилизованного молока непрерывно-поточным методом. А. Прогорович

70523. **Система атоматического контроля и регулирования процесса выпаривания влаги при производстве сгущенного молока с сахаром. Вайнберг А. Я., Страхов В. В.**, Тр. Всес. н.-и. ин-т молочн. пром-сти, 1956, вып. 16, 29—40

Разработана система автоматич. контроля и регулирования процесса сгущения молока с сахаром в потоке, обеспечивающая возможность ведения ритмичного непрерывно-поточного процесса с автоматич. выдачей стандартного продукта. Определены технич. требования как на отдельные приборы регулирования и контроля технологич. процесса, так и на автоматизацию в целом. Система проверена на эксперим. вакуум-выпарной установке. Е. Богданова

70524. **Прибор для автоматического регулирования содержания сухих веществ при производстве сгущенного молока с сахаром. Вайнберг А. Я.**, Тр. Всес. н.-и. ин-т молочн. пром-сти, 1956, вып. 16, 41—53

Прибор основан на применении автоматич. электронного моста. Он совмещает автоматич. регулирование с элементами автоматич. показывающего, записывающего и сигнализирующего контроля содержания сухих в-в. Даны метод расчета оптим. параметров и конструкция измерительной ячейки с элементами автоматич. термокомпенсации. Прибор проверен на полузаводской вакуум-выпарной установке. Е. Богданова

70525. **Дополнение к ареометрическому методу определения химического состава сгущенного обезжиренного молока с сахаром. Чеботкевич В.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 3, 42—43

Предложены таблицы для определения содержания влаги, сухих в-в и сахара ареометрич. методом в сгущенном обезжиренном молоке и в смывах из вакуум-аппарата, используемых в следующих варках, при соотношении сухих в-в молока и сахара 1 : 1,65. Для определения плотности отвешивают 50 *г* сгущенного молока и приливают 300 *мл* воды. А. Прогорович

70526. Сравнительная оценка форсуночного и центробежного метода сушки по теплотехническим показателям и физико-химическим свойствам молока. Кивенко С. Ф., Страхов В. В., Тр. Всес н.-и. ин-т молочн. пром-сти, 1956, вып. 16, 118—126

Для сравнительной оценки форсуночного и центробежного методов сушки были испытаны форсуночная сушилка ОСР НИИпродмаша производительностью 50 *кг* испаренной влаги в час и сушилка Лурги — Краузе производительностью 300 *кг* испаренной влаги в час. Цельное молоко перед сушкой сгущали до конц-ии сухих в-в 40,7—46,1%, обезжиренное — до 36,0—38,2%. Установлено, что по основным теплотехнич. показателям распылительные сушилки обоих типов являются примерно равноценными (с учетом производительности). Растворимость сухого цельного молока центробежного распыления выше на 1,49% и сухого обезжиренного молока на 0,56% по сравнению с молоком форсуночного распыления. Объемный насыпной вес молока форсуночного распыления выше, его частицы имеют почти идеальную форму шара, что и обусловливает более плотное прилегание частиц друг к другу. Остальные физ.-хим. показатели тождественны. Е. Богданова

70527. Получение сладкосливочного масла в маслоизготовителях из нержавеющей стали в Ирландии. О'Се, Каддихи (The manufacture of irish sweet-cream butter in a stainless steel churn. O'Se Michael, Cuddihy T.), Irish. Agric. and Creamery Rev., 1955, 18, № 263, 4—6 (англ.)

Описаны преимущества использования маслоизготовителей *Kubus* из нержавеющей стали: 1) маслоизготовитель легко загружать и выгружать, мыть и стерилизовать, 2) вода и соль равномерно распределяются в масле, 3) улучшаются консистенция и вкус масла, 4) тонкое распределение влаги в масле препятствует выделению капель воды, 5) масло легко формуется в прямоугольные бруски и не увлажняет пергаментной бумаги. Начало см. РЖХим, 1957, 67812. В. Гурни

70528. Система комплексной автоматизации поточной линии производства сливочного масла. Вайнберг А. Я., Тр. Всес. н.-и. ин-т молочн. пром-сти, 1956, вып. 16, 54—61

Описана схема автоматич. регулирования и контроля технологич. процесса произ-ва масла поточным способом. Автоматизированы следующие процессы: нагревание исходных сливок, получение высокожирных сливок, охлаждение масла. Испытания показали, что автоматич. регулирование процесса нагревания сливок обеспечивает постоянство т-ры в пределах +2°, автоматич. контроль жирности сливок в потоке в 70% анализов дал расхождения ±0,5%, постоянная т-ра охлаждения продукта достигалась автоматич. регулированием кол-ва хладагента, поступающего в охладитель. Е. Богданова

70529. Влияние освещения на качество масла. Мальм, Хильдингсон (Kyldiskbelysningens inverkan på smörets kvalitet. Malm Börje, Hildingson Bengt), Svenska mejeritidn., 1955, 47, № 32, 469—471 (шведск.)

Изучено влияние освещения (обычные лампы накаливания, неоновые трубки голубовато-белого и молочно-белого свечения) на качество масла спец. посола (содержание соли 1,5%) и обычного посола (соли 1,4%), упакованного только в пергаментную бумагу, а также дополнительно упакованного в алюминиевую фольгу толщиной 0,012 *мм*, в течение 14 суток при т-ре +7°. Существенной разницы в степени изменения масла при освещении тремя различными типами ламп не отмечено. Изменение качества масла, упакованного только в пергаментную бумагу, наступало после 1 часа облучения. Алюминиевая фольга полностью защищала масло от влияния света. Различные способы посола не оказывали заметного влияния на изменения масла от действия света. Под действием освещения ухудшается качество масла только в верхнем слое толщиной до 1 *см*. Л. Кондратьева

70530. Созревание твердых сыров. Стургорде (Hårdostarnas mogning. Storgårds Torsten), Svenska mejeritidn., 1955, 47, № 34, 497—500, 503—504 (шведск.)

Методами электрофореза и хроматографии изучен процесс созревания твердых сыров. 43% общего содержания азота составляли высокомолекулярные пептиды (мол. в. 13 000), не диализировавшие, но выпадавшие в осадок при действии этилового спирта. Кол-во свободных аминокислот в сыре увеличивается с его возрастом; зрелый сыр может содержать до 20 аминокислот, причем в сыре не всегда содержатся аминокислоты в таком же кол-ве, как в казеине; в сыре в бо́льшем кол-ве содержатся те аминокислоты, которых меньше в казеине: природа этого явления подлежит дальнейшему изучению. В мягких, а также в некоторых зеленых сырах происходит дальнейший распад аминокислот до NH_3. Созревание сыра при слишком низкой т-ре тормозит процесс протеолиза, что придает сыру неприятный горьковатый вкус. Процесс протеолиза нарушается также применением для обработки сыра окисляющих солей. Л. Кондратьева

70531. Опыты по устранению белых пятен на корке швейцарского сыра. Мальм, Магнуссон, Хильдингсон (Försök rörande ytfelet vita fläckarröthal. Malm B., Magnusson F., Hildingson B.), Mejeritekn. medd., 1955, 16, № 4, 97—105 (шведск.)

Изучено происхождение белых пятен на корке швейцарского сыра и разработаны способы предупреждения этого порока. Неравномерное распределение сыворотки в сыре не является причиной образования белых пятен на корке сыра. Самокол, образующийся при непрерывном подогреве сырной массы в ванне, может способствовать развитию плесени. Белые пятна образуются в результате развития бактерий на корке сыра на ранней стадии созревания; повышенный распад белков в местах поражения сыра способствует развитию плесени. *Mucor* и *Penicillium* вызывают сильное поражение сыра белыми пятнами после 3 недель созревания. Заражение плесенью возможно, начиная от сырной ванны до выхода сыра из-под пресса. Наиболее эффективным способом предупреждения появления белых пятен является посол сыра в рассоле. Рекомендуется обработка сыров фунгицидными препаратами на ранней стадии созревания. Л. Кондратьева

70532. Об относительной жирности и о выходе рассольных сыров кавказской группы. Магакян А. Т., Тр. Ин-т животноводства АрмССР, 1955, 5, 151—162 (рез. арм.)

Степень использования жира молока при выработке 40%-ных сыров в среднем составляет 85,5%, полножирных — 85—83%. С повышением жирности молока степень использования жира у первых не изменяется, у вторых понижается. Отход жира в сыворотку у полножирных сыров выше, чем у 40%-ных, и увеличивается с повышением жирности молока. Потери жира при выработке сыров составляют ~1,5%, потери при созревании — 2,6%. При выработке полножирных сыров с повышением жирности молока выход сыра и его

сухого в-ва на единицу жира молока уменьшается. Выход 40%-ных сыров значительно выше.

А. Прогорович

70533. Витаминизированный сыр. Мадисон В., Молочн. пром-сть, 1957, № 2, 19

Разработана новая технология произ-ва витаминизированного сыра, содержащего 7,5 *мг* % тиамина. 25—30 *г* сыра достаточно для удовлетворения суточной потребности человека в витаминах группы В.

А. Прогорович

70534. Выработка сыра в порошке. Яхонтов П., Молочн. пром-сть, 1956, № 7, 16—17

Сырьем для произ-ва советского сыра в порошке является терочный сыр типа советского 30—40%-ной жирности, вырабатываемый из пастеризованного молока, заквашенного бактериальной закваской молочнокислых палочек и стрептококков. Т-ра свертывания 30—35°, продолжительность 30 мин. Величина зерна 2—3 *мм*, время постановки его 10—12 мин. Т-ра второго нагревания 56—57°, продолжительность 20—25 мин. После посолки сыр выдерживают 45 суток в подвале при 18—20° и влажности воздуха 90—92% и затем 6 месяцев при 11—13° и влажности 85—88%, после чего парафинируют и в тех же условиях выдерживают еще 6 месяцев. Созревший сыр размельчают на терочной машине, смешивают с 1,5—2% соли и сушат при 38—42° в течение ~6 час. до влажности ~10%. Продукт упаковывают в коробки емк. 100 *г*.

А. Прогорович

70535. Измерение вязкости плавленых сыров при помощи вискографа Брабендера. Беккер, Клеменс (Viskositätsmessungen an Käseshmelzen im Brabender-Viskographen. Becker Ewald, Clemens Werner), Milchwissenschaft, 1955, **10**, № 8, 258—266 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Установлено, что вискограф Брабендера может быть использован для изучения влияния на процесс плавления сыра исходного сырья, вида и кол-ва солей-плавителей, т-ры и продолжительности плавления и других факторов. Вискограф Брабендера, снабженный механич. мешалкой и регулятором т-ры, может служить для приготовления плавленого сыра из небольшого кол-ва опытного материала (200—250 *г*).

Е. Жданова

70536. Новый режим шпарки свиных туш. Войнова П., Солнцева Г., Герцова Х., Мясная индустрия СССР, 1957, № 1, 8—10

Рекомендуется свиней, забиваемых в апреле — сентябре, шпарить при 56° в течение 3—5 мин., а перерабатываемых в октябре — феврале, при 58° в течение 5—7 мин. Для регулирования т-ры и времени шпарки необходимо применять терморегуляторы, поддерживающие заданную т-ру с точностью до ±0,5°, и механизмы, подающие туши в скребмашину через определенные промежутки времени после шпарки.

В. Долговский

70537. Сбор пищевой крови на Шауляйском мясокомбинате. Крылова Н., Комарова В., Синица П., Филиппов Т., Мясная индустрия СССР, 1957, № 1, 21—22

Опыты по сбору пищевой крови крупного рогатого скота и свиней показали, что при строгом соблюдении ветеринарно-санитарных правил и правильной организации труда на средних и малых мясокомбинатах, не имеющих спец. линий для переработки животных в вертикальном положении, выход пищевой крови крупного рогатого скота (молодняка) может составлять 3,5% и свиней (беконных) — 2,9%. Лучший выход пищевой крови от свиней получается после оглушения электротоком и немедленного последующего обескровливания.

В. Долговский

70538. Контроль за качеством упакованной замороженной птицы. Херн (Quality control in packing frozen poultry. Hearn Charles), Frosted Food Field, 1956, **23**, № 1, 46 (англ.)

Рассмотрена необходимость санитарного контроля за качеством птицы, поступающей в переработку, а также в процессе переработки, замораживания и хранения.

Т. Л.

70539. Проблемы санитарной техники хранения мяса. Брево (Les problems de technique sanitaire posés par la commercialisation des viandes depuis l'abattage jusqua' à la vente. Brevot M. G.), Technicien sanit. France, 1957, **33**, № 2, 5—16 (франц.)

70540. Определение степени свежести некоторых пищевых субпродуктов (печень, почки). Корнилов Б. Е., Тр. Моск. вет. акад., 1956, **17**, 67—78

Изучены наиболее характерные изменения, происходящие в субпродуктах при порче. Конц-ия H^+ в печени и почках в первые часы после убоя увеличивается в результате накопления кислых продуктов автолиза. В период с 2 до 4 час. после убоя конц-ия H^+ несколько уменьшается в связи с коллоидно-хим. перестройкой белковых в-в. Структурные изменения в клетках печени и почек (нарушение хромативной структуры ядра, глубокая зернистость протоплазмы, сглаживание контуров клетки) обнаруживаются через 24 часа хранения. Для определения степени свежести рекомендуется комплекс лабор. методов: определение аминно-аммиачного азота и кол-ва летучих к-т, проба с реактивом Несслера, проба с 10%-ным р-ром $CuSO_4$ и бактериоскопия.

А. Прогорович

70541. Применение запарочного агрегата ЗК-1,0 для варки субпродуктов. Репшис В., Калязин Н., Абрамова М., Мясная индустрия СССР, 1957, № 1, 53—54

На Боровичском мясокомбинате для варки субпродуктов приспособлен запарочный агрегат поверхностью нагрева 6 $м^2$ и давл. 0,25 *атм*, состоящий из котла и 2—3 запарочных баков, емкостью по 400 *кг* субпродуктов. Цикл варки 4 часа. В запарнике также можно вытапливать костный жир из костей и варить колбасные изделия. Разгрузка баков механизирована. Применение запарочного агрегата для варки субпродуктов улучшило санитарное состояние произ-ва и дало экономию в расходе топлива, воды и пара около 20 тыс. рублей в год. Приведен эскиз агрегата.

В. Долговский

70542. Определение нитратов и нитритов в рассолах полярографическим методом. Шпаньяр, Кевеи, Кисел (Páclevek nitrit- és nitrát-tartalmának meghatározása egymás mellett polarografias modszerrel. Spanyár Pal, Kevei Jánosné, Kiszel Jozsefné), Élelm. ipar, 1956, **10**, № 3, 68—72 (венг.; рез. русск., нем., англ.)

Разработан метод определения содержания нитратов (I) и нитритов (II) в рассолах. Первоначально определяют общее содержание I и II в рассоле, уже известным полярографич. методом, затем из рассола удаляют II при действии HCl в присутствии спирта. HNO_2, образующаяся из II, дает этилнитрит, который удаляют потоком нейтр. газа) и определяют полярографически содержание I. По разности находят кол-во II. Метод дает возможность определить I и II при общей конц-ии 50—150 γ/0,5 *мл* с точностью ± 8%.

А. Прогорович

70543. Антисептическая сушка кишок, используемых для колбасных изделий. Цион А. А., Сб. научн. тр. Ивановск. с.-х. ин-та, 1956, вып. 15, 247—265

Исследован метод комбинированного действия высокой т-ры и коптильного дыма — антисептич. сушки. Кишки, обработанные этим методом, обладают: 1) более глянцевитой и ярко окрашенной поверхностью; 2) не имеют неприятного запаха, присущего соленым кишкам; 3) не подвергаются порче в результате прогоркания жира при длительном хранении; 4) могут

быть отмочены в течении нескольких минут, вместо 12—16 час. по стандарту; 5) в 6—7 раз легче соленых и не требуют для хранения дорогостоящей тары; 6) безопасны (в отношении инфекции) при подготовке и шприцовке; 7) могут быть использованы кишки от животных, больных бруцеллёзом, ящуром и другими заболеваниями. Метод антисептич. сушки позволяет получить почти полностью стерильную кишечную оболочку и способствует автоматизации колбасного произ-ва. В. Долговский

70544. Холодильник для мяса (компания «Дзэнкоку тикусан»). Мацуо (全國畜產株式會社畜肉冷藏庫．松尾紀）» 冷凍 » Refrigeration, Рэйто, 1957, **32,** № 352, 42—45 (японск.)

70545. Применение пластинчатого пастеризатора в производстве яичного меланжа. Панкова Ф., Прокофьева Т., Лютикова П., Мясная индустрия, СССР, 1957, № 1, 31

На Воронежском яйцесушильном з-де смонтирована линия пастеризации меланжа, состоящая из пластинчатого пастеризатора, производительностью 625 *л/час,* выдерживателя, цилиндрич. фильтра, бойлера, перепускного бачка и насосов. Кратко описана работа линии. Для предупреждения оседания частиц меланжа на поверхности пластин пастеризатора принята т-ра пастеризации 59—61° при обогреве горячей водой (65—68°); продолжительность выдержки 30 сек.; охлаждение меланжа до 14—16°. Пастеризация уничтожает 98—99% микрофлоры меланжа и значительно понижает титр кишечной палочки. В. Долговский

70546. О повышении качества рыбных продуктов. Лефтереску (Să ridicam continuu calitatea produselor pescăreşti. Lefterescu M.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 1, 15—16 (рум.)

70547. Применение холода и соблюдение гигиенических условий при производстве и перевозке рыбных продуктов. Салерни (Igiene e freddo dalla produzione alla distribuzione dei prodotti uttici. Salerni Amedeo), Freddo, 1955, **9,** № 5, 21—28, 31—36 (итал.)

Обзорная статья. Н. С.

70548. Промышленное консервирование тунца в США. Дутр (L'industrie de la conserve de thon aux Etats-Unis. Doutre), Rev. trav. Inst. pêches marit., 1956, **20,** № 4, 449—474 (франц.)

Кратко описаны местоположение, общий вид и схема консервного з-да, организация отдельных этапов произ-ва, производительность на различных технологич. процессах, данные о механизации производственных процессов и о технологич. режимах отдельных операций. В. Грживо

70549. Изучение рыбного студня. I. Определение эластических свойств. Мияка, Хоригути, Хаяси (煉製品に關する研究.1.足の雄現方法について．三宅正人»堀口吉種»林…市郎）» 日本水產學會誌 » Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, **21,** № 12, 1241—1243 (японск.; рез. англ.)

Приведена схема прибора и результаты сделанных с его помощью измерений эластич. свойств рыбного студня (прочность, нежность, крошливость и хрупкость). Прибор позволяет получить данные, наиболее полно характеризующие эластич. свойства различных видов рыбного студня. С. Елманов

70550. Жир, мука и другие продукты переработки рыбы. Нутеварп (Olje, mel og andre industriprodukter av fisk. Notevarp Olav), Tekn. ukebl., 1956, **103,** № 32, 721—733; Tímarit Verkfraedingafélags Islands, 1956, **41,** № 4, 3—15 (норв.)

Омечается преимущество консервирования сельди, предназначаемой для переработки на муку и жир, действием $NaNO_2$. 0,1—0,2% $NaNO_2$ (к весу сельди) достаточно для ее сохранения в течение 2—3 мес. при т-ре ~5°. Мука, изготовленная из такой сельди, равноценна муке, изготовленной из обычной сельди. Содержание $NaNO_2$ в рыбной муке, предназначаемой для экспорта, должно быть $\leqslant$0,005%, для внутреннего рынка до 0,02%. Для повышения содержания в рыбной муке белков и витаминов отпрессованную жидкость предварительно выпаривают и затем смешивают с плотной частью, полученной после прессования, для последующей сушки. Л. Кондратьева

70551. О подготовке рыбоконсервного завода в Констанце к производственной кампании 1957 г. Анкуца (Fabrica de conserve de peşte din Constanţa s-a pregătit pentru producţia anului 1957. Ancuţa Maria), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 1, 28 (рум.)

70552. Физико-механические свойства байхового чая и рационализация процесса сортирования полуфабриката. Эджибия Л. В., Бюл. Всес. н.-и. ин-та чая и субтропич. культур, 1956, № 4, 40—54

На основе изучения физ.-мех. и аэродинамич. свойств составных частей полуфабриката байхового чая (размерности, уд. веса, объемного веса, критич. угла изгиба, коэф. трения, скорости витания чаинок) разработана схема сортировки полуфабриката, предусматривающая фракционную сортировку с комбинированным использованием различных принципов разделения и позволяющая осуществить полный цикл сортировки за один проход. В. Гурни

70553. Напитки. Микроскопический анализ пищевых продуктов. Сообщение 10. Эссекс, Шелтон (Beverages. Food microscopy... 10. Essex C. D., Shelton J. H.), Food, 1956, **25,** № 301, 381, 382, 388 (англ.)

Описание чайного растения и дерева *Ilex paraguensis,* из высушенных листьев которого изготовляется напиток матэ (мексиканский чай). Приведена сравнительная характеристика формы, анатомич. строения и микроскопич. исследования их листьев. Освещены приемы фальсификации чая добавлением: 1) «спитого чая» после скручивания и высушивания разваренного листа, 2) чрезмерного кол-ва стеблевых частей, 3) листьев посторонних растений (бука, березы, бузины, вяза, тополя, розы, терна, ивы), 4) в-в вяжущего вкуса (обычно высушенного водн. экстракта листьев и побегов катеху). Приведены методы распознавания примеси. Сообщение 9 см. РЖХим, 1957, 43318. В. Гурни

70554. Определение в кофейном экстракте некоторых посторонних добавок. Дол (Détection des arômes synthétiques, de la chicorée et des caramels dans les extraits de café. Dool H. van den), Ann. falsific. et fraudes, 1957, **50,** № 577, 23—29 (франц.)

Спектрометрич. методом установлено, что добавка в кофейный экстракт синтетич. ароматич. в-в (меркаптанов), экстракта цикория и карамели соответственно изменяет характер кривых поглощения световых лучей, что дает возможность обнаруживать добавление этих в-в. В. Реутов

70555. О применении химикатов в пищевых продуктах. Тёйфель (Über die Verwendung von Chemikalien bei Lebensmitteln. Täufel K.), Lebensmittel—Ind., 1957, **4,** № 5, 156—157 (нем.)

Отмечается, что посторонние хим. в-ва могут быть добавлены к пищевым продуктам: 1) если они оказывают положительный эффект на внешний вид и вкусовые качества последних или способствуют их хранению или технологии изготовления (консерванты, стабилизаторы эмульсий, сорбит как антикристаллизатор и др.); 2) если добавление их вызывается физиологич. или экономич. соображениями (напр., улучшители хлебопекарных качеств муки); 3) если они повышают пищевую ценность продукта и являются со-

ставной частью его (напр., витамины). Добавляемые в-ва должны быть безвредны для человека, их физиологич. действие должно быть проверено на нескольких поколениях подопытных животных, используемая доза должна быть минимальной. В. Гурни

70556. **Новое в области упаковки пищевых продуктов в США.**— (Quoi de nouveau aux États-Unis? Quelques réalisations remarquées à Atlantic-City.—), Emballages, 1956, **26**, № 161, 35, 37—41, 43 (франц.)

70557. **Пластмассы для упаковки пищевых продуктов. Изучение растворимости поливинилиденхлоридной пленки американского происхождения. Робинзон-Гёрнхардт** (Kunststoffe in der Lebensmittelverpackung. Studie über das Löslichkeitsverhalten von Kunststoff-Erzeugnissen, durchgeführt am Beispiel eines Polyvinylidenchloridopolymerischs amerikanischer Herkunft. Robinson-Görnhardt L.), Kunststoffe, 1957, **47**, № 5, 265—267 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучена растворимость американской поливинилиденхлоридной пленки в воде, эфире и растительных маслах при 20—90° и убыль в весе за счет потери летучих в-в при нагревании до 20—50°. Установлено, что в пленке содержится ~7,8% эфирорастворимых, 2,4% водорастворимых, ~1,3% жирорастворимых в-в. При 90° за 5 час. масло извлекает > 50% пластификатора. Этой способностью обладает, напр., плавленый сыр, заливаемый в пленку в горячем виде. Потеря пленкой летучих в-в при 90° за 2 часа 0,9%, за 26 дней 7,5%. В.Гурни

70558 К. **Микроб ботулизма в консервной промышленности. Матрозова Р. Г.** М., Пищепромиздат, 1957, 119 стр., илл., 4 р.

70559 К. **Сбор и консервирование плодов** (Récolte et conservation des fruits. Paris, Flammarion, 1956, 31 pp., il., 100 fr.) (франц.)

70560 К. **Химия и технология цитрусовых плодов, продуктов их переработки и побочных продуктов** (Chemistry and technology of citrus, citrus products, and byproducts. Washington, Govt Print. Office, 1956, 101 pp., il., 50 c.) (англ.)

70561 К. **Содержание йода в молоке. Биннерт** (Het jodiumgehalte van melk. Binnerts W. T. Wageningen, H. Veeman & Zonen. 154 bl., 6,85 h. fl.) (гол.)

70562 К. **Чистые молочнокислые культуры и их использование в молочной промышленности. Кнез, Машек, Макса, Теплый, Ведлих** (Čisté mlékařské kultury a jejich použitl v mlékárenském průmyslu. Vyprac. Kněz Václav, Mašek Jaroslav, Maxa Věroslav, Teplý Miloš,Vedlich Miloslav. Praha, SNTL, 1956, 223 s., il., 14.05 Kčs.) (чешск.)

70563 К. **Производство сыра. Кнез** (Výroba sýrů. Kněz Václav. Praha, SNTL, 1956, 284 s., il., 18.40 Kčs.) (чешск.)

70564 К. **Колбасное производство во Франции. Том 2. Паллю** (La charcuterie en France. Tome 2. Pallu Rene. Paris, René Pallu, 1956, 297 p., 2500 fr.) (франц.)

70565 Д. **Электрометаллизационные защитные покрытия и возможности их применения для оборудования пищевой промышленности. Якимавичус** Ч. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Лит. с.-х. акад., Каунас, 1956

70566 П. **Способ обработки муки, ускоряющий ее созревание** (Verfahren zum Reifen von Mehl) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. ФРГ 953962, 13.12.56

Предлагается применять для ускорения созревания муки порошкообразный пергидрат с величиной частиц < 20 μ (10^7 частиц в 1 *г*), который смешивают с мукой в соотношении < 500 вес. ч. на 1 млн. вес. ч. муки и выдерживают смесь до полного использования H_2O_2. Напр., берут 100 *г* пергидрата Na_2CO_3 на 1 млн. вес. ч. муки, измельченного до размера < 10μ, равномерно перемешивают с мукой. Периодически делают пробу на H_2O_2, через 3 часа проба дает отрицательный результат. Из муки приготовляют обычным способом тесто и хлеб. Качество последнего в отношении объемного выхода и структуры мякиша заметно улучшается. А. Емельянов

70567 П. **Аппарат для варки карамельной массы. Тюрлингс** (Apparatus for boiling a sugar mass. Thürlings Hermann). Пат. США 2732009, 24.01.56

Аппарат для варки карамельной массы в кондитерском произ-ве отличается тем, что он состоит из трех частей: паровой камеры со змеевиком в ней для уваривания, промежуточной камеры с пружинным клапаном и выгрузочного котла. Сахарный р-р непрерывно подается насосом в змеевик, открытый конец которого входит в промежуточную камеру; кипящая сахарная масса поступает в камеру, откуда через отверстие, закрытое клапаном с пружиной, в выгрузочный котел. Промежуточная камера и выгрузочный котел раздельно могут быть соединены с вакуум-насосом и с атмосферой, что дает возможность работать при любом давлении, причем разном в промежуточной камере и выгрузочном котле. Г. Бенин

70568 П. **Получение кристаллического сычужного фермента. Оэда**(結晶性レンネットの製造法.大條方義). Японск. пат. 5296, 29.07.55

В р-р, содержащий фермент, полученный после диализа сычужного экстракта, добавляют к-ту и получают осадок фермента. Осадок извлекают, растворяют в слабой к-те, добавляют соли этой же к-ты и оставляют при ~20° до выпадения кристаллов. Кристаллы извлекают, промывают р-ром, близким по структуре к исходному, и сушат. Пример. 1-й этап. Выделение осадка фермента из сычужного экстракта. Экстрагируют слизистую оболочку сычуга теленка или козленка, сушат и измельчают до порошка. Порошок (10—20%) смешивают с 10—20%-ным р-ром $CaCl_2$, винной к-той или любой другой, доводят pH до 4,8—5,2, выдерживают 1—3 суток при 30—40°, фильтруют и получают сычужный экстракт. Экстракт диализируют катафоретич. методом, освобождают от солей и фильтруют. В фильтрат по каплям вводят к-ту (обычно CH_3COOH), при pH 4,6 осаждают фермент и собирают осадок. 2-й этап. Кристаллизация осадка. Осадок растворяют в малом кол-ве (1—10-кратном) 0,01—0,5 н. HCl, отделяют нерастворившиеся в-ва, добавляют насыщ. р-р $CaCl_2$ (10 : 0,3—0,6) и оставляют при ~ 20°. Через несколько часов начинается выпадение кристаллов. 3-й этап. Извлечение кристаллов. Кристаллы извлекают центробежным способом, трижды промывают в р-ре, структурно близком к исходному, и сушат. В. Гужавин

70569 П. **Способ сохранения цвета мяса при замораживании. Ясуда** (冷凍中に於ける獸肉の變色防止法, 安田誠一) [大洋漁業株式會社. Тоё гёгё кабусики кайся]. Японск. пат. 1382, 27.02.56

Патентуется способ предупреждения потемнения китового мяса, говядины, свинины и другого мяса. Гемин мяса обрабатывают сильными восстановителями, напр. Na_2S, Na_2SO_3, $NaHSO_3$. Одновременно для предохранения от окисления жира рекомендуется обрабатывать мясо Na-цитратом, этилгаллатом, пропилгаллатом, тиомочевиной, гликоколлом. Для этого готовят слабый смешанный р-р этих в-в (0,1—0,5%), погружают в него мясо, после чего замораживают. Обработанный продукт может сохраняться 6 лет, не изменяя цвета. При-

мер: в 0,5%-ный р-р Na_2S и Na-цитрата (1 : 1), охлажденного до 3°, погружают на очень короткое время 15 *кг* китового мяса и замораживают до появления ледяного покрова. В. Гужавин

70570 П. Способ консервирования озерно-речной рыбы со съедобной морской травой. Накагава (昆布巻モロコの罐詰法.中川七男) [近江罐詰株式會社, Оми кандзуме кабусики кайся]. Японск. пат. 1380, 27.02.56

Патентуется способ консервирования мелкой пресноводн. рыбы (голавль, плотва, карп и др.) в целом виде с сохранением ее специфич. вкуса. Свежепойманную рыбу немедленно помещают в р-р таннина в слегка соленой воде, где ее кости размягчаются, затем рыбу поджаривают на сильном огне в течение короткого времени, завертывают в морскую траву, укладывают в банки и заливают соусом, состоящим из спирта, сладкого сиропа, уксуса, соевого масла, после чего банки пастеризуют под давлением. Пример: 10 *кг* мелкой рыбы (голавль, плотва) на 10—15 мин. помещают в р-р дубильной к-ты (2500 *г*) в слегка подсоленной воде (20 *л*), затем рыбу поджаривают при 190—200° в течение 20—30 сек. и сушат, что укрепляет чешую; обертывают каждую рыбу слоем морской травы и укладывают в банки. Рыбу в банках заливают ароматич. соусом, состоящим из 1560 *г* сахара, 525 *г* сладкого сиропа, 0,27 *л* спирта, 1 *л* уксуса, банки герметически закрывают и стерилизуют 60 мин. при 108,4° под давл. 0,35 *ат*. В. Гужавин

70571 П. Способ сушки рыбы. Нагасима (乾魚製造方法．長島銀蔵), Японск. пат. 1383, 27.02.56

Свежую рыбу на 5—10 сек. погружают в горячую воду (85—100°) или обрабатывают паром, инертным газом (N_2, CO_2), горячим воздухом при той же т-ре, воздействуя на белковые в-ва и коллаген, расположенные мéжду кожей и мясом рыбы. В результате обработки кожа легко отделяется от мяса, последнее варят и сушат (или сушат непосредственно без варки). Такая обработка одновременно обеспечивает в значительной степени обезжиривание рыбы, что создает возможность ее длительного хранения. Пример: сардины или сельдь обезглавливают и потрошат, на 8 сек. погружают в горячую воду (90°), снимают кожу и подкожный слой жира, мясо снова варят 5 мин. при 80° и сушат. В. Гужавин

70572 П. Способ приготовления рыбного блюда. Мацубара (魚肉練製品製造法.松原英郷), Японск. пат. 1384, 27.02.56

Измельчают мясо рыбы, добавляют щел. в-ва для придания массе клейкости, воду, сухую рыбную муку и измельченное вареное мясо рыбы, регулируют степень густоты массы, тщательно перемешивают и формуют. Пример. К 100 *г* измельченного мяса рыбы добавляют 0,05—0,3 *г* каустич. соды или KOH, перемешивают и получают клейкую массу. Добавляют 200 *г* сухой рыбной муки или 400 *г* измельченного вареного мяса рыбы, перемешивают, раскатывают и сушат. В. Гужавин

70573 П. Улучшение способа добавления фтора в пищевую соль (Perfectionnements à l'adjonction de fluor aux sels alimentaires) [Société commerciale des sels «Socosel»]. Франц. пат. 1109273, 24.01.56

Для предупреждения кариеса зубов к пищевой поваренной соли прибавляют смесь CaF_2 и $CaCO_3$ (или $MgCO_3$). Приготовляют смесь CaF_2, $CaCO_3$ и NaCl в соотношениях $1 \times 10 \times 39$ вес. ч., затем 1 вес. ч. смеси перемешивают с 19 вес. ч. NaCl, что составляет $\sim$1 *г* F/1 *кг* соли. Размеры частиц ингредиентов и готового продукта не должны превышать 0,1 *мм*. А. Марин

70574 П. Метод облагораживания табака. Кобер (Verfahren zur Veredelung von Tabak. Kober Bruno). Швейц. пат. 300581, 16.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 18, 4234—4235 (нем.)]

Листья табака погружают ненадолго в водн. р-р кремневой к-ты, который может содержать электролиты, напр. KCl, затем обмывают водой и сушат. Обработка снижает содержание в табаке неприятных раздражающих в-в и никотина. Г. Диккер

70575 П. Упаковка, покрытая парафином и продуктом полимеризации циклопентадиена. Трамм, Рёлен (Package coated with paraffin and a polymerized product of a cyclopentadiene. Tramm Heinrich, Roelen Otto) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. США 2731370, 17.01.56

Стерилизуемую бумажную упаковку для твердых и жидких пищевых продуктов покрывают парафином (т. пл. 90°) с добавлением 2—70%, предпочтительно 5—20%, рафинированных продуктов полимеризации циклопентадиена (I) и дициклопентадиена (II) или гидрированных продуктов их полимеризации. Пример. Нагревают II $\sim$ 10 час. при 200°. Полученный продукт гидрируют при 140—150°, небольшом давлении и Ni-катализаторе. Продукт полимеризации растворяют в горячем бензоле, фильтрованием отделяют от нерастворимых в-в и при охлаждении фильтрата выделяют гидрированный пентамер I в виде белого порошка с т. пл. 290—310°. Составляют смесь из 90 вес. ч. твердого парафина и 10 вес. ч. пентамера I с т. замерзания 185°. В расплав погружают бумажную упаковку, после чего ее выдерживают длительное время в сушильной камере при 120°. При наполнении готовой упаковки красящим в-вом и обработкой струей водяного пара при 110° покрытие совершенно непроницаемо и р-р красителя не просачивается сквозь упаковку. В. Гурин

См. также: Определение жирных к-т в молоке 23150Бх. Методы исследования 69136, 69139. Ферменты при хлебопечении 23225Бх. Хим. средства консервирования 23441Бх. Синтетич. сладкие в-ва 68785. Повышение активности микроорганизмов бродильн. произ-в 23399Бх. Сточные воды 69623. Автоматизац. пищевой пром-сти 70735—70737. Трубы из пластмасс 70066. Фунгицидные краски для оборудования 69354.

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

70576. Увеличение площади кож для верха обуви — важное технико-экономическое достижение. Исэйлэ (Mărirea suprafeţei pieilor de fete, o importantă realizare tehnico-economică. Isăilă N.), Ind. usoara, 1956, **3**, № 10, 400—406 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены теоретич. основы усадки кожи (К) в процессе сушки, зависящей от хим. состава К, ее строения и способа сушки; дан подробный анализ физ. и хим. факторов, обусловливающих удержание влаги в макро- и микропорах К. Г. Маркус

70577. Применение парахлорметакрезола в качестве консервирующего и дезинфицирующего средства в кожевенной промышленности. Дворжанек, Бартак (Parachlormetakresol jako konservační a desinfekční prostředek v koželužství. Dvořánek Ladislav, Barták Vlastimil), Veda a výzk. v průmyslu koženděln., 1956, **1**, 97—102 (чешск.; рез. русск., англ.)

Показано, что *n*-Cl-*м*-крезол является хорошим консервирующим и дезинфицирующим средством, которое не оказывает неблагоприятного влияния на отдельные технологич. процессы кожевенного производства. О. М.

70578. Получение и хранение сальных пленок. Яницкий, Невярович (Badania nad pozyskaniem i konserwacją błon (osłonek) sadłowych. Janicki J., Niewiarowicz A. Katedra Technologii Rolnej Wyzszej Szkoly Rolniczej w Pozneniu), Przegl. skórz., 1956, 11, № 7, 168—172 (польск.)

В качестве сырья для кожевенной пром-сти предложено применять пленки, покрывающие жировые отложения свиней. Площадь этих пленок в среднем 13 *дм²*, толщина 0,1 *мм*. Из них можно получать галантерейную, переплетную кожу, кожу для верха детской обуви и т. д. После механич. обезжиривания они содержат ~70% воды, 12% жира и 18% белка. Главным белковым компонентом является коллаген. Пленки консервируют посыпанием солью или обработкой рассолом. В качестве антисептика прибавляют соду или кремнефтористый натрий (I). Оценку консервирования проводят органолептич. путем, а также определением соотношения кол-ва экстрагируемого белка к общему содержанию белка и pH водн. экстракта. Лучшие результаты дает консервирование посыпанием солью и обработкой рассолом с добавлением I. Добавление I способствует гидролизу жира. Лучшие результаты были получены при консервировании механич. обезжиренных пленок, чем необезжиренных.

J. Vaedtke

70579. Обработка индийской козлины. Желтов В. П., Легкая пром-сть, 1957, № 1, 48—49

Обработка индийской козлины имеет особенности, так как шкуры в сырье содержат 32—33% консервирующих в-в, затрудняющих обводнение. Описана методика обработки этих шкур, применяемая Богородским кожевенным з-дом и позволяющая за сравнительно короткое время получить хорошее обводнение и хороший раззол голья при наименьшей потере белковых в-в.

Р. Колчина

70580. Исследование процесса мягчения. Часть II. Лабораторная оценка активности мягчителя. Грин (Investigations on bating. Part II. The laboratory evaluation of bating activity. Green G. H.), J. Soc., Leather Trades' Chemists, 1956, 40, № 11, 361—377 (англ.)

Исследована методика определения протеолитич. активности ферментов по степени снижения вязкости желатины. Для колич. оценки активности установлена единица активности желатиназы. Хранение субстрата (желатины) при 20° приводит к непрерывному падению его вязкости, которая остается неизменной при 0—4°, но даже после 2 месяцев хранения при более высокой т-ре активность трипсина в отношении желатины остается одинаковой. Электролиты снижают вязкость субстрата, но не влияют на определение активности. Аммонийные соли в конц-ии, обычно применяемой при мягчении, оказывают тормозящее действие на протеазу *Bacillus subtilis* при pH 6—8. Хорошая корреляция получена между активностью желатиназы и мягчащим действием, которое определялось лабор. мягчением кусков козлины разными ферментами. Только протеаза *B. subtilis* дает пониженные результаты вследствие присутствия в мягчительной ванне аммонийных солей. Изучен также метод оценки активности протеолитич. ферментов по перевариванию золеной мышцы. Между перевариваемостью золеной мышцы и активностью мягчителя не обнаружено корреляции. Часть I см. РЖХим, 1957, 33110.

М. Люксембург

70581. О расщеплении гидролизующихся таннидов и его влиянии при дублении кож. Комарек (Über die Spaltung der hydrolysierbaren Gerbstoffe und deren Auswirkung für die Praxis. Komarek E.), Leder, 1956, 7, № 6, 148—154 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

По месту эфирных связей гидролизующиеся танниды (Т) расщепляются под действием различных факторов, но чаще под действием ферментов. При обычном анализе такой распад не всегда обнаруживается, так как продукты распада связываются с коллагеном, хотя и не обладают дубящими свойствами. Развитие плесеней в дубильных соках приводит к расщеплению Т. При этом часто образуются нерастворимые продукты распада, напр. эллаговая к-та при расщеплении эллаговых Т. Все это приводит к потере Т, а также выделению на поверхности кожи налета эллаговой к-ты. Для предупреждения ферментативного расщепления гидролизующихся Т рекомендуется добавлять в сок синтетич. дубители, подавляющие рост плесеней. В отличие от фунгицидов синтаны не подавляют микробиологич. процессы, которые, регулируя кислотность соков, имеют положительное значение при дублении.

И. Этингоф

70582. Покрывные краски на основе смол в кожевенном производстве. Пектор, Дворжанек (Koželužské pryskyřičné krycí barvy. Pektor Vladimír, Dvořánek Ladislav), Kožařství, 1956, 6, № 5, 87—89 (чешск.)

При отделке покрывными красками на основе смол кож белых и светлых тонов, а также кож со шлифованным лицом важно, чтобы первый слой аппретуры был тягучий и хорошо закреплен на лицевом слое кожи. Рекомендуется покрывные краски на основе смол применять при нанесении первой аппретуры, а при нанесении второй и при шприцевании пользоваться нормальными казеиновыми покрытиями. Важно, чтобы по направлению от лица к поверхности пленки увеличивалось содержание белковых и уменьшилось содержание смоляных связующих и чтобы верхний слой пленки состоял исключительно из белковых связующих. Таким образом достигается хорошее закрепление отдельных слоев аппретуры между собой и «кожевенная ощупь» пленки и всей кожи. Вместе с этим достигается хорошая прочность пленки на истирание. Исследовано влияние добавки белковых связующих в-в и пигментов на качество пленки на основе смолы. Установлены пределы содержания белковых в-в и пигментов в первой аппретуре, наносимой на лицо белой и цветной кожи, при казеиново-смоляной отделке ее поверхности. Полупроизводственные опыты с применением покрывных красок на основе смол дали хорошие результаты.

М. Люксембург

70583. Свойства и качество валичных кож из овчины. Конабер, Демпси, Холл, Иннес (The properties and quality of sheepskin roller leathers. Conabere G. O., Dempsey M., Hall R. H., Innes R. F.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1956, 40, № 4, 120—133 (англ.)

Изучались физ., хим. и микроскопич. показатели валичных кож различного качества (5 з-дов) из овчины для выявления показателей, коррелирующихся с качеством. По оценке изготовителей 12 кож были высокого качества, а 5 кож были признаны неудовлетворительного качества. В образцах кожи определяли толщину (при давл. 20 *г/см²*), кажущийся уд. вес., жесткость, твердость, полноту, отношение твердости со стороны лица к твердости со стороны бахтармы (для характеристики плотности лицевой стороны), сопротивление сжатию, упругое восстановление после сжатия, нагрузку и растяжение при трескании лицевого слоя и прорыве кожи, среднее удлинение на 1 *кг* за первые 10 *кг* нагрузки при определении ластометром, предел прочности при растяжении и удлинение при разрыве. Определяли также содержание жира, воды, водорастворимых в-в, гольевого в-ва, нерастворимой золы, pH водорастворимых. Хорошие кожи должны иметь прочность лицевого слоя ~ 15 *кг*, возможно меньшее рас-

тяжение при первых 10 *кг* нагрузки, напр. 0,37 *мм/кг*; нагрузка при прорыве шариком должна быть возможно выше, уменьшение толщины при сжатии небольшое, кажущийся уд. вес высокий (напр., 0,64). Качество валичной кожи определяется ее компактностью, которая зависит от стойкости, прочности и малой тягучести. Сырье для этих кож должно быть плотным, число продуба и кол-во водорастворимых низким. Плохие кожи содержат больше жира. Лучшие кожи имеют упорядоченное переплетение полных, прямых, хорошо расщепленных волокон. Плохие кожи имеют беспорядочно расположенные пучки с тонкими волокнами.

И. Этингоф

70584. **Взаимодействие полупродуктов и окислителей при крашении меха. Чацкий П. И.,** Легкая пром-сть, 1956, № 12, 30—34

Исследовалось взаимодействие полупродукта с окислителями: 1) H_2O_2 и двухромовая к-та (I) (свободная и связанная с волосяным покровом); 2) Опыты проводили на овчинах пикельно-хромовой выделки, обезжиренных дихлорэтаном, при pH 4,7, 6,2 и 8,5, т-ре 32° и длительности процесса 6 час. Периодически анализировали изменение конц-ии полупродукта и окислителей. При крашении в присутствии H_2O_2 меха, протравленного двухромовой к-той, окислителем служит только H_2O_2. Насыщ. окраску обеспечивает окисление полупродукта в среде, близкой к нейтр., и в щел. среде. Понижение pH волоса сокращает кол-во продуктов окисления в волосе. Непрокрас волоса при крашении меха с высоким содержанием I обусловлен отсутствием достаточного кол-ва окислителя. Перекись водорода целесообразно добавлять после начала процесса крашения. I, связанная с волосом, без участия H_2O_2 не способна в достаточной степени окислить полупродукт.

Р. Колчина

70585. **Водные растворы комплексных соединений сернокислого хрома. Музыка И. Д.,** Легкая пром-сть, 1956, № 12, 34—37

Исследованы две системы дубящих солей хрома: 1) $[Cr_2(OH)_2SO_4]SO_4$; Na_2SO_4; H_2O (I), 2) $[Cr_2(OH)_2SO_4]$-SO_4; $C_6H_4(COONa)_2$; H_2O (II). Р-ры готовили так, чтобы суммарная молярная конц-ия р-ра оставалась постоянной, а изменялась лишь конц-ия (от нуля до 100%) одного из компонентов. Эти р-ры исследовали методом электропроводности (по принципу изомолярных конц-ий), фотометрич. методом (измерением оптической плотности); кроме того, определяли изменение кол-ва SO_4^{2-}-ионов в зависимости от состава системы при помощи солянокислого бензидина. Изотермы удельной электропроводности системы I практически имели прямолинейный характер так же, как и кривая коэф. мол. погашения. Это свидетельствует об отсутствии хим. взаимодействия между Na_2SO_4 и сернокислой солью хрома. В исследуемом р-ре основной сернокислый хром находится не в виде мономерных форм ($CrOHSO_4$), часть сульфатных групп находится во внутренней координационной сфере. Система II изучалась по изменению кол-ва ионов SO_4^{2-} в зависимости от состава бензидиновым методом, и фотометрически. Вначале протекает процесс ионного обмена с вытеснением из внутренней сферы группы SO_4^{2-}; затем образование нейтр. молекул основного фталата хрома, что сопровождается выпадением осадка. Дальнейшее увеличение относительной конц-ии фталат-иона приводит к образованию анионных комплексов хрома. В этой области осадки не образуются даже при кипячении.

С. Бреслер

70586. **Еловая кора химической окорки в качестве сырья для производства дубильных экстрактов. Бинко, Коларж, Мюллер** (Smrková kůra se stromů umrtvených chemickými zásahy jako surovina na výrobu třísených výtažků Binko Ivan, Kolář Jaroslav, Müller Karel), Věda a výzk. v průmyslu koželěln., 1956, 1, 27—46 (чешск.; рез. русск., англ.)

При хим. окорке еловой коры содержание экстрагируемых водой таннидов снижается с 10—13% до 4,5—6,5% вследствие конденсационных процессов, протекающих в коре. При экстрагировании слабыми р-рами NaOH общее кол-во извлеченных в-в составляет 40%, из них таннидов ~20% (по методу фильтрования) и ~15% (по методу взбалтывания). При этом диффузионные соки загрязняются продуктами распада пектинов и др. Такие экстракты непригодны для дубления. При значительном сульфитировании в процессе экстракции выход таннидов повышается, но качество экстракта при этом снижается.

О. Матвеева

70587. **Экономичные рецептуры костного клея с активными наполнителями. Спасский Н. А.,** Сб. научн. работ Всес. н.-и. ин-та полигр. пром-сти и техн., 1956, вып. 7, 154—167

Исследовано влияние следующих минер. наполнителей на качество костного клея для склеивания полуфабрикатов брошировочно-переплетного произ-ва: талька, каолина, литопона, часов-ярской глины, цинковых белил, бентонита, «белой сажи». Установлена прямая зависимость между хим. активностью наполнителя, определяемой кол-вом связываемого им NaOH в *мг/г*, и вязкостью р-ров клея. Лучшим наполнителем для костного клея является каолин, который при смешивании с водой (1 : 1) образует однородную льющуюся суспензию, легко смешивающуюся с р-ром клея и не оседающую из него. Каолин повышает вязкость и липкость р-ра клея и эластичность клеевой пленки. При введении каолина в клей в кол-ве 10% получается экономия костного клея в 20—25%.

И. Этингоф

70588. **Обводненность костяного шрота и получение из него клея. Вирник Д.,** Мясная индустрия СССР, 1956, № 6, 21—24

При обезвоживании оссеина (I) органич. р-рителями удаляется основная масса воды, что приводит к необратимым изменениям I. Превращение обезвоженного I в клей происходит медленно; клей получается низкого качества. Для получения высококачественного клея необходима высокая обводненность клейдающих материалов перед варкой. Для подавления развития микроорганизмов при обводнении костяного шрота необходимо применять холодную, часто сменяемую воду или добавлять антисептики (сернистую к-ту, бисульфит натрия и др.). Изыскание и внедрение способов обезжиривания кости, исключающих обезвоживание ее, а также новых, более эффективных методов обводнения костяного шрота позволят расширить ассортимент и повысить качество костяного клея. Р. Колчина

70589. **Изучение влияния казеина, фенолальдегидной смолы и наполнителей на физико-механические свойства полиметилакриловых пленок. Плотников И. В.,** Научно-исслед. тр. Центр. н-и ин-та заменителей кожи, 1956, сб. 8, 42—65

Введение казеина в полиметилакриловые эмульсии значительно повышает прочность пленок. При этом как в пленках, так и в образцах заменителя кожи с увеличением содержания (оптимально 20% от веса полимера) казеина повышаются паропроницаемость и сопротивление истиранию, коэф. трения снижается, приближаясь к показателям натуральной кожи. Применение в метилакриловых дисперсиях наполнителей не повышает значительно их прочность. Совмещение полиметилакриловых эмульсий с синтетич. латексами повышает физ.-мех. свойства последних. Введение в смешанные дисперсии казеина, сажи, каолина (до 20% от веса полимера) повышает прочность пленок на разрыв, а в образцах кирзы стойкость к истиранию.

Более полную пропитку кирзы, высокую эластичность и прочность на истирание обеспечивает метилакриловая смола низкой степени полимеризации (380). Более скользящую поверхность обеспечивает смола высокой степени полимеризации (780). Целесообразно выпустить производственные партии заменителя юфти с применением полиметилакриловых и поливинилацетатных эмульсий как для пропитки, так и лицевой отделки кирзы, а также смеси полиметилакриловых эмульсий с латексами ДВХБ-70, СВХ и Л-3. Р. Колчина

См. также: Определение азота по методу Кьельдаля 69193. Заменители кожи 70159. Техника безопасности 70741. Коррозия в кожевенной пром-сти 70605. Бактериологич. мягчение кож 23401Бх

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

70590. Борьба с коррозией. Ламбер (De l'antirouille à l'anticorrosion. Lambert M.), Trav. peint., 1957, 12, № 2, 54—60 (франц.)

70591. Окисление двойных сплавов при повышенных температурах. Моро (Oxydation des alliages binaires aux températures élevées. Moreau J.), Rev. nickel, 1956, **22**, № 4, 79—86 (франц.)

Изучение свойства образующихся окисных пленок при высокой т-ре на двойных сплавах Fe = Cr, Ni = Cr показало, что их состав неидентичен составу сплава. Методом электронной дифракции обнаружено, что окисная пленка сплава Fe = Ni (Ni < 30%) вначале состоит в основном из окислов Fe, а в окисных пленках сплавов Fe = Cr (Cr < 30%) и Ni = Cr (Cr < 20%) содержание Cr значительно выше, чем в сплаве. Это объясняется избирательным окислением компонентов сплава в зависимости от их сродства к кислороду. При образовании стойкого окисла скорость окисления сплава падает и таким образом Cr, в частности, улучшает жаростойкость Fe или Ni. Одновременное обогащение металла малоокисляющимся компонентом благоприятно при нестойкости окисла. Так действует примесь Ni в Fe. У двойных сплавов, кроме Cr = Ni, с ростом пленки изменяется ее состав вследствие р-ций между ее компонентами, идущих на границе металл/окисел и в толще пленки. В первом случае возможны: а) образование твердого р-ра окислов (напр., FeO = NiO или $Fe_2O_3 = Cr_2O_3 = Al_2O_3$), зависящего от состава сплава, или нового соединения, как, напр., ферриты, хромиты; б) вторичная р-ция между окислами, как, напр., у сплава Fe = Ni в результате р-ции FeO с NiO остается лишь FeO. С ростом пленки у сплавов металлов переменной валентности на границе с металлом находятся окислы с миним. валентностью, а во внешних слоях — с максимальной. Так, у сплава Fe = Cr (4,6% Cr) вблизи металла — смесь FeO и $FeCr_2O_4$, по мере роста пленки образуется шпинель $[Fe^{3+}_{1-x}\ Fe^{2+}\cdot Cr^{3+}_x]O_4$, переходящий на поверхности в $[Fe^{3+}_{1-x}\cdot Cr^{3+}]_2\cdot O_3$. Разность состава и строения пленки увеличивается также из-за различной скорости диффузии отдельных компонентов сплава. У сплавов Fe = Cr, Ni = Cr, Al = Cr под достаточно толстой пленкой образуется зона внутреннего окисления, состоящая из зерен окисла, диспергированных в сплаве, обедненном окисленным металлом. Так, сплав Ni = Cr с 4,6% Cr имеет следующие слои, начиная с поверхности: 1) NiO, 2) $NiCr_2O_4$, 3) Ni + Cr_2O_3, 4) чистый сплав: Ni + 4,6% Cr. Т. Шалаева

70592. Исследование методом дифракции электронов избирательного окисления отдельных компонентов в сплавах медь-алюминий. Ватанабэ, Огава, Кимура (Electron diffraction study on the selective oxidation of copper-aluminium alloys. Watanabe Denjiro, Ogawa Shiro, Kimura Takashi), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1953, **A5**, № 3, 238—253 (англ.)

Образцы сплавов Cu = Al при содержании Al от 1 до 10%, подвергнутые механич. шлифовке и полировке, помещались в H_2-струю, насыщ. парами воды, при различных т-рах от 500 до 850°. В результате такой обработки происходило избирательное окисление поверхностного слоя образцов: в зависимости от т-ры струи и состава сплава окислялся тот или иной компонент сплава. На поверхности образцов образовывалась пленка, природа которой (хим. состав и структура) исследовалась методом дифракции электронов. Установлено, что при т-рах 500—600° и при содержании Al 1—2% поверхностный слой состоит из Cu и окисла Cu. При 600° и при содержании Al до 6%, а также при т-рах 700—800° при любом содержании Al на поверхности образовывалось соединение с куб. решеткой, имеющей параметр *a* = 8,3A. Это в-во — разновидность $\gamma = Al_2O_3$, оно аналогично в-ву, полученному Харрингтоном при нагревании электролитически полированной поверхности Al. Окись Cu при этом не обнаруживалась. Механизм избирательного окисления состоит в следующем: атомы O, ставшие свободными при термич. распаде водяного пара, окисляют поверхность сплава. При этом возникает и растет Al_2O_3 благодаря большой подвижности атомов Al при высокой т-ре, а также благодаря большой активности между атомами O и Al. Окись Cu не образуется вследствие малого кол-ва O_2 и избытка H_2. Подвергая поверхность окисленных образцов действию различных к-т, т. е. испытывая хим. стойкость пленки, было установлено, что в-во, образующееся при т-ре 600° и выше, покрывает тонким слоем всю поверхность, а соединение, образованное при 500°, покрывает толстым слоем лишь отдельные участки. А. Урусовская

70593. Сероводородная коррозия в «соваформерах». Баккенсто, Дру, Влахос (H_2S corrosion in sovaformers. Backensto E. B., Drew R. D., Vlachos J. N.), Petrol. Process., 1956, **11**, № 10, 64—68 (англ.)

Испытания, проведенные в лабор. и заводских условиях в аппаратах для риформинга (в «соваформерах»), показали, что в газе, содержащем 0,018—0,04 об.% H_2S, скорость коррозии (СК) хромистых сталей (до 9% Cr) не зависит от содержания хрома и не отличается от СК углеродистой стали; в результате этого аппараты забиваются продуктами коррозии (К). Углеродистая сталь и стали с 1,25% Cr подвержены межкристаллитному разрушению. При содержании в стали 12 и 16% Cr СК замедляется. Наибольшей стойкостью из испытанных сталей обладает нержавеющая сталь типа 18-8. Хорошую коррозионную стойкость показали алитированные образцы. При т-рах > 425° при содержании H_2S > 0,03 об.% даже нержавеющая сталь типа 18-8 уже не является удовлетворительной, так как в этих условиях ее СК превышает 0,25 *мм/год*, кол-во образующихся продуктов коррозии велико. Основным мероприятием в деле борьбы с сероводородной К в установках типа «соваформер» яв-

ляется обессеривание сырья до содержания $S < 0{,}002$ вес%. При этих условиях в установках типа «соваформер» К углеродистых и низкохромистых сталей ничтожна. Приводятся данные о сталях, применяющихся для установок для обессеривания.

И. Левин

70594. **Коррозия алюминиевого сплава под напряжением. Мартин** (Stress-corrosion of an aluminium alloy. Martin A. J.), Metal Ind., 1956, 89, № 25, 511—515 (англ.)

Результаты исследования влияния термообработки на склонность к коррозии под напряжением (КПН) Al-сплава, содержащего (в %): Zn 5,95; Mg 2,69; Cu 1,31; Fe 0,34; Mn 0,28; Si 0,19; Cr 0,11; Ti 0,06, в условиях разбрызгивания 3%-ного р-ра NaCl при т-ре 23—24° (применялись образцы после закалки с 465° и старения в течение 6—192 час. при т-ре 50—200°) показали, что с увеличением продолжительности старения наблюдаются сложные изменения в коррозионном поведении металла. Это связано с изменением характера разрушения участков границ зерен, вызывающее в свою очередь изменение склонности сплава к КПН. При этом было установлено 3 вида коррозионного разрушения сплава, связанных с различием в т-ре и продолжительности старения. 1. Происходит интенсивное растрескивание при КПН с разрушением границ зерен на ненапряженных участках, наблюдающееся при старении сплава при 70, 90 и 110°. 2. Не происходит разрушения границ зерен в сплаве; сплав не склонен к КПН и обладает высокой пластичностью. Этот вид коррозии имеет место после длительного старения при 110° или непродолжительного старения при 130 и 150°. После продолжительного старения при 130, 150 и 200° происходят дальнейшие изменения в структуре сплава, границы зерен вновь становятся анодными и разрушаются. 3. Сплав мало склонен или совсем не подвержен КПН.

М. Кристаль

70595. **Исследование коррозии нержавеющей стали, содержащей 13% Cr и 8% Ni, в кислотах и смесях кислот. Маху, Фуад** (Untersuchungen über die Korrosion eines nichtrostenden Stahles mit 13% Cr und 8% Ni in Säuren und Säuregemischen. Machu Willi, Fouad M. G.), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 3, 157—165 (нем.)

Приведены результаты исследования коррозионной стойкости (КС) нержавеющей стали (I), содержащей 0,12% C, 13,2% Cr, 8,8% Ni в HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 различных конц-ий и их смесях, а также влияния органич. и неорганич. замедлителей коррозии (ЗК) (хинолина, формальдегида, $SnCl_2$, $SnSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, желатины) на КС I в минер. к-тах. Установлено, что КС I в H_2SO_4 и HCl очень велика. В H_3PO_4 почти не наблюдается коррозии I. Смеси указанных к-т при низких конц-иях действуют так, как если бы основным фактором, влияющим на КС I, являлась активность H^+. Способность H_3PO_4 образовывать защитную пленку на I проявляется в ее смесях с H_2SO_4 и HCl только при высоких конц-иях H_3PO_4. Замедление скорости коррозии I в этом случае происходит независимо от одновременного возрастания активности H^+. Добавление к к-там органич. и неорганич. ЗК оказывает различное влияние на КС I в к-тах. В частности, $K_2Cr_2O_7$ увеличивает скорость коррозии I в HCl (к-та) и ее смеси с H_2SO_4, но полностью предотвращает коррозию I в H_2SO_4. В ряде случаев смеси двух ЗК сильнее тормозят коррозию I, чем каждый из них в отдельности. Установлено, что основную роль при замедлении коррозии с помощью ЗК играет способность каждого из них образовывать защитные пленки. Основное действие при замедлении процесса коррозии ЗК оказывают не на р-цию $H + H \rightarrow H_2$, а на замедление диффузионных процессов.

М. Кристаль

70596. **Коррозия циркония и его сплавов в воде при высоких температурах. Томас** (Aqueous corrosion of zirconium and its alloys at elevated temperatures. Thomas D. E.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, I, 352—365 (англ.)

Изучение скорости коррозии (СК) Zr и его сплавов в воде при 316° и в паре при 400° показало, что в начальный период СК снижается во времени, затем наступает «перегиб», после чего СК резко возрастает. Подобное поведение объясняется образованием в первой стадии плотной и хорошо сцепленной с поверхностью окисной пленки, во второй стадии достигается критич. толщина указанной пленки и начинается ее отслоение с поверхности. Для чистого Zr $\Delta m = kt^n$, где Δm — увеличение веса на единицу поверхности, t — время, k и n — постоянные. Для чистого Zr наступление «перегиба» сильно зависит от примесей C, Ti, Al, Cu, Mg, Cl, Si и Pb, которые уменьшают коррозионную стойкость Zr; особенно опасным является N_2. Добавление Sn к Zr улучшает качество пленки после «перегиба» и значительно снижает вредное действие N_2 и других примесей. Fe, Ni и Cr уменьшают СК Zr только при добавках до 0,5 вес.%. Тройные сплавы Zr = Sn с Fe, Ni или Cr показали повышенную коррозионную стойкость. Для циркалоя-2 «перегиб» при 360° приводит к линейной зависимости СК от времени, но так как продукты коррозии плотно сцеплены с поверхностью, СК невелика.

В. Лукинская

70597. **Металлургическое изучение жидкого висмута и висмутовых сплавов, применяемых в качестве реакторного горючего и теплоносителя. Викс** (Metallurgical studies on liquid bismuth and bismuth alloys for reactor fuels or coolants. Weeks John R.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, I, 378—408 (англ.)

Обсуждается проблема контактирования конструкционных материалов с расплавом Bi и жидким U-Bi-сплавом, применяемых в качестве ядерного горючего. Отмечается, что U и Bi реагируют с графитом, образуя при повышенных т-рах твердый карбид U. Эта р-ция может быть предотвращена добавлением к жидкому металлу небольших кол-в Zr. Влияние продуктов коррозии сталей с низким содержанием Cr на растворимость U в Bi незначительно. Ni и Mg (добавляемые как восстановители) снижают растворимость U. Рассматривается характер эрозии стали жидкими Bi и U-Bi-сплавом. Наблюдается особенно сильная коррозия Ni-нержавеющих сталей благодаря избирательному растворению Ni. Добавка Zr к расплавленному Bi значительно снижает коррозию низкохромистых сталей. Приведена р-ция взаимодействия ингибиторов с поверхностью стали, механизм этого процесса и роль азота в процессе ингибирования. Рассматривается влияние Zr на растворимость Fe и Cr в Bi.

В. Лукинская

70598. **Коррозия алюминия. Дрейли** (Corrosion of aluminium. Draley J. E.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, I, 333—351 (англ.)

Рассматриваются вопросы коррозии Al и его сплавов в ядерной технике с точки зрения возможности применения их в качестве покрытия в водноохлаждаемом реакторе и приводятся основные взгляды на механизм коррозионного поведения Al главным образом при т-рах $< 100°$. Описан механизм образования окисной пленки и вероятность анодного торможения коррозии в результате образования этой пленки. Исследование коррозии Al и большого кол-ва промышленных сплавов при т-рах $> 200°$ показало, что поверхность металла покрывается пузырями и дуффузия водорода в эти дефектные участки металла является причиной коррозии. Отмечается, что анодная защита или Ni-покрытие предотвращают образование пузырей.

Al-Ni-сплавы показывают прекрасную коррозионную стойкость даже при т-ре 350°. Cu, Co, Fe, Pt также улучшают коррозионную стойкость Al; Si вреден. Рассматривается также влияние pH, скорости потока воды и действие некоторых замедлителей коррозии. Делается вывод, что сплавы Al можно применять в высокотемпературных реакторах с водяным охлаждением. В. Лукинская

70599. О механизме коррозии железных и угольных электродов электрических печей варки стекла. Налчаджян С. О., Изв. АН АрмССР, Физ.-матем., естеств. и техн. н., 1956, **9**, № 10, 3—12 (рез. арм.)

Указывается, что основным фактором, вызывающим коррозию железных и угольных электродов в условиях варки стекла в электрич. печах, является электролиз переменным током. Электролиз является следствием диффузии продуктов электрохим. р-ций. Полагая, что таким продуктом катодной р-ции является газ, диффундирующий от электрода со скоростью, пропорциональной его адсорбции, автор приходит к общему выражению выхода по току (n) в зависимости от средней плотности и частоты переменного тока, указывая, в частности, что с повышением т-ры n возрастает. На аноде происходят следующие р-ции: $xSiO_2 \cdot yO^{2-} \rightarrow xSiO_2 + yO + 2ye$; $Fe \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow (Fe^{3+}) + 2e$ с последующим окислением C до CO. Металлы, выделяющиеся на катоде, в свою очередь взаимодействуют во вторичных восстановительных процессах со стекломассой, содержащей O_2, CO_2, SO_3, SiO_2 и т. д. А. Шаталов

70600. Электрокоррозия металлических и железобетонных сооружений в цехах электролиза. Притула В. А., Корнфельд И. А., Симон А. Р., Хим. пром-сть, 1957, № 1, 33—35

Указывается, что опасность коррозии металлич. и железобетонных сооружений блуждающими токами в цехах электролиза подтверждается как электроизмерениями на существующих конструкциях отдельных з-дов, так и лабор. испытаниями. Обследованием ряда электролизных установок было установлено, что в хлорных цехах наиболее интенсивной коррозии подвергались стойки рассолопроводов в местах их соединения с резиновой трубкой, идущей к питателям. Блуждающие токи также были обнаружены на внутрицеховых серийных рассолопроводах и щелокопроводах, причем градиент потенциала на расстоянии 20 *м* доходил до 1,5 *в*. Мерами борьбы с блуждающими токами и разрушением ими строительных конструкций и материалопроводов могут быть: замена токопроводящих материалов строительных конструкций и коммуникаций непроводящими материалами, ликвидация случайных утечек тока, предупреждение увлажнения бетона и железобетона, замена в отдельных конструкциях железобетона бетоном, электроизоляция железобетонных фундаментов. При проектировании электролизных цехов следует предусматривать защиту конструкций от коррозии блуждающими токами. В. Притула

70601. Служба свайных конструкций из стальных листов в прибрежных условиях Атлантики (США). Рейнер (Life of steel sheet pile structures in Atlantic Coastal States. Rayner Albert C.), Proc. 3rd Conf. Coastal Engng Cambridge, Mass. Oct. 1952, Berkeley, Calif., 1953, 209—216 (англ.)

10-летние наблюдения за поведением стальных свайных конструкций, расположенных вдоль Атлантического побережья США и Флориды, показали, что уменьшение толщины этих конструкций составляет 0,2 *мм* в год. Коррозия портовых и береговых свай в северных штатах меньше, чем в южных, причем уменьшение толщины портовых и прибрежных свай значительно больше в зонах, находящихся выше среднего уровня прилива, чем на участках поверхности, находящихся в воде при приливах и отливах. Защита свай от коррозии может осуществляться засыпкой их песком и землей и окрашиванием. М. Кристаль

70602. Предупреждение коррозии котлов водяного отопления при переводе их на природный газ. Кирюхин В., Жил.-коммун. х-во, 1957, № 3, 5

Продукты сжигания природного газа содержат большое кол-во водяных паров и поэтому имеют сравнительно высокую точку росы. Это явление вызывает сильную коррозию хвостовых частей водогрейных секционных котлов Ревокатова, Стреля и др., так как поступающая сюда вода из обратных трубопроводов отопительных установок имеет т-ру ниже точки росы дымовых газов, особенно при низких т-рах наружного воздуха. Одним из мероприятий, позволяющих предотвратить коррозию водяных котлов является использование вышеупомянутых котлов в качестве паровых. Конденсат пара, нагревающего воду в спец. теплообменнике или в змеевике, расположенном в паросборнике, возвращается в котел самотеком, не требуя дополнительной установки питательных насосов. А. Мамет

70603. Устойчивость материалов против фтора. Лингнау (Das Verhalten der Werkstoffe gegenüber Fluor. Lingnau E.), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 11, 634—641 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор современного состояния вопроса об устойчивости различных материалов в среде F_2. Против F_2 устойчивы Ni и его сплавы с содержанием до 30% Cu, а также нелегированная сталь, Cu и Al в среде сухого F_2. Угле-графитовые материалы могут применяться в качестве электродов при электролитич. получении F_2. Керамич. материалы и кислотоупорные замазки устойчивы, стекло и кварц в среде сухого газа и при довольно высоких т-рах почти не разрушаются. Органич. в-ва, в общем, являются неустойчивыми. Я. Лапин

70604. Коррозия металлов в боржомской минеральной воде. Легран А. Э., Стажадзе Т. Г., Пачуашвили Е. М., (ლითონების კოროზია ბორჯომის მინერალურ წყალში. ლეგრანი ა. ე., სტაჟაძე თ. გ., ფაჩუაშვილი ე. მ.), საქ. პოლიტექნ. ინტ-ის შრომები, Тр. Груз. политехн. ин-та, 1956, № 5(46), 128—136 (груз.; рез. русск.)

Для установления коррозионной стойкости металлов в естественной и газированной боржомской минер. воде испытаны следующие металлы и сплавы: сталь СТ-3, нержавеющие стали 2Х13 и 1Х17 Н 9, серый чугун, никель Н 1, олово О 2, медь М 1, бронза ОЦС и ОЦСН, латунь Л 62, цинк Ц 3, свинец С 2, алюминий А 1 и А 2, дуралюминий и силумин. В боржомской минер. воде нестойки: алюминий, дуралюминий, цинк, обыкновенная сталь, серый чугун и силумин. Особенно сильно корродируют алюминий и дуралюминий, которые характеризуются неравномерной коррозией. Остальные исследованные материалы стойки и по возрастанию коррозионной стойкости располагаются в следующий ряд: бронза, латунь, свинец, медь, олово, никель, нержавеющая сталь 1Х18 Н 9, нержавеющая сталь 2Х13. Олово, никель и нержавеющие стали сохраняют декоративные свойства. Коррозия во времени несколько уменьшается, так как продукты коррозии обладают некоторыми защитными свойствами. Исключение составляет олово, коррозия которого во времени растет. В газированной воде коррозия более интенсивна: исключение составляют медь и латунь. Резюме автора

70605. Метод защиты строительных сооружений кожевенной промышленности от коррозии. Флирский (Korozja urządzeń budowlanych w przemyśle garbarskim oraz środki jej zwalczania. Flirski Władysław), Przegl. skórzany, 1957, **12**, № 3, 75—80 (польск.)

Приводятся основные данные по коррозии (К) строи-

тельных материалов (камень, известковые составы, цемент, бетон, кирпич и т. п.) применительно к кожевенной пром-сти. Причиной К являются: для складов сырья — поваренная соль и сода, применяемые для консервирования кож; при р-ции Na_2CO_3 с известью образуется NaOH, который реагирует с содержащимся в цементе $Al(OH)_3$ и разрушает его. Отмечается преимущество применения $CaSO_4$ и $MgSO_4$. При мокрой обработке кож (вымачивание проводится в щел. и кислых р-рах солей) рекомендуется применять в-ва, которые не вызывают заметной К и не разрушают портландцемент и бетон. Известкование рекомендуется проводить не в деревянных емкостях, а в сооружениях из портландцемента и бетона. При очистке кож от извести, в случае отмывки HCl (к-той), H_2SO_4 или HCOOH, необходимо применять футеровку бетонных резервуаров. В некоторых произ-вах к-ты заменяют $(NH_4)_2SO_4$, однако он также вызывает К бетона. Окисловка проводится в кислых, чаще всего сернокислых р-рах с pH $\sim$ 2, которые вызывают К бетонных и деревянных сооружений. При применении кирпичной футеровки происходит разрушение швов кладки. Отмечается, что при дублении наименьшую К вызывают р-ры с pH$\sim$ 6. При рассмотрении методов защиты от К отмечается необходимость защиты фундаментов от действия грунтовых вод. Рекомендуется применение для кислых сред плотного бетона и цементов с миним. содержанием извести. Швы должны быть дополнительно защищены; в щел. и слабокислых средах лучшей стойкостью обладает портландцемент; изоляция стен должна быть выполнена на кислотоупорном цементе; бетонные фундаменты и полы защищают битумом; сборники, ванны, чаны и т. п. кислотное оборудование футеруют плиткой, винилпластом и т. п. Ф. Сломянская

70606. Защита силовых кабелей алюминиевой броней. Фарнем (Aluminum armor protects power cables. Farnham D. M.), Corrosion, 1956, **12**, № 11, 17 (англ.)

На подводных силовых кабелях металлич. броня обычно применяется для механич. защиты Pb-оболочки. Для указанной цели используют немагнитные материалы высокой проводимости, такие как Al. Al применялся для этой цели еще 20 лет назад и не показывал заметной коррозии при работе в морских условиях. На основании спец. испытаний было установлено, что Al-сплав 57 S имеет высокую коррозионную стойкость в морской воде и пригоден для бронирования кабеля, так как обладает необходимой электропроводностью и механич. прочностью. Легкость Al позволяет изготовлять непрерывный подводный кабель длиной в 42 *км*. Указанный сплав был применен для бронирования кабеля длиной в 56,3 *км* при прокладке его через реку Св. Лаврентия. Каждый из 4 кабелей состоял из Cu-проводника, имеющего бумажную изоляцию, пропитанную маслом, и Pb-оболочку толщиной 2,66 *мм*. Поверх Pb-оболочки наносилась изоляция и 26 проволок из Al-сплава диам. 7,45 *мм*, образующих броню. На береговых концах кабеля Al-броня была электрически соединена с Pb-оболочкой кабеля и заземлена. Проверка состояния кабеля после 2 лет работы не показала признаков коррозии брони. В. Притула

70607. Коррозия металлов, соприкасающихся с цементноводной суспензией. Матоушек (Korrosion an Metallen durch Zement-Wasser Aufschlämmungen. Matouschek F.), Zement-Kalk-Gips, 1957, **10**, № 4, 124—127 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследована степень коррозии стали, хромоникелевой стали, Sn, Zn, Cu, латуни, Mg и Al-Mg-сплавов, Pb, Al и Al-сплавов (Al-Mg-сплавы, пералюмина и авионала) после их пребывания до 360 суток в цементноводн. суспензии (1 : 4 по весу). Установлено, что первые 3 металла являются коррозионностойкими. Mg и Mg-сплавы, латунь и Pb сильно корродируют и их применение при соприкосновении с цементными р-рами или бетонами не рекомендуется. Al и Al-сплавы в щел. среде значительно растворяются; возникают также новообразования с выделением водорода. Г. Копелянский

70608. Травление и удаление ржавчины. Фофф (Přeměňovače rzi — odrezovače. Foff Josef), Dopravní techn., 1956, **4**, № 7, 185—187 (чешск.)

Описано травление железных деталей в H_3PO_4 при 20—30° (с замедлителями и без них) и применение травящих грунтовок. И. Елинек

70609. Новый эффективный метод удаления ржавчины. Трунщиц (Das Flammstrahlen. Ein neueres rationelleres Entrostungsverfahren. Trunschitz Valentin), Stahlbau Rundschau, 1956, **2**, № 2, 24—27, 34 (нем.; рез. англ.)

Описан огневой способ удаления ржавчины с поверхности металлич. изделий и рассмотрены преимущества этого способа. На неочищ. поверхность действуют кислородно-ацетиленовым пламенем обычной кислородной горелки с перфорированным наконечником. После обработки пламенем продукты окисления счищают щеткой; очищ. сухая, нагретая до 50—80°, поверхность окрашивается. При толстых слоях ржавчины требуется вторичная обработка, причем между операциями должен быть перерыв $\geqslant$10 мин. При этом методе поверхность не изменяет своих свойств, ржавчина полностью удаляется, не требуется больших затрат на транспорт; нет пылеобразования. Метод применяется во все времена года и при любой погоде. Применяют горелки шириной 20—100 *мм*, с диаметром отверстий 0,5 *мм* и интервалом между ними 3 *мм*. Пламя направляют под углом 30°. Такая горелка может быть использована при толщине листа $>$ 4 *мм*. При меньшей толщине возможно коробление конструкции. Данный метод может служить не только для восстановления поврежденных покрытий, но и для предварительной обработки только что изготовленных конструкций. Р. С.

70610. Роль кадмия в гальванотехнике. Рупп (Welche Rolle spielt das Kadmium in der galvanischen Industrie? Rupp N.), Metalloberfläche, 1957, **11**, № 3, 98—99 (нем.)

Указывается, что наиболее эффективно Fe защищается от коррозии электроотрицательными гальванич. покрытиями, такими как Zn и Cd. Хотя Cd дороже Zn, но он имеет ряд преимуществ для гальванотехники: Cd коррозионно более стоек, чем Zn; меньшая разность потенциалов в паре Cd-Fe по сравнению с Zn-Fe уменьшает скорость коррозии Cd; легче получить беспористые покрытия; Cd имеет серебристый цвет и лучше блестит, чем Zn. Рекомендуемый электролит для кадмирования имеет следующий состав (в *кг* на 100 *л* р-ра): сульфат кадмия 1, пирофосфат Na 0,5, едкий натр 1, цианид Na 2, декстрин 0,2. Достаточная толщина осадка 5 μ достигается при 1,5 *а/дм*² за 15—20 мин. В. Машовец

70611. Механизация процесса металлизации. Пластер (Mechanisation of the metal spraying process. Plaster H. J.), Electroplat. and Metal Finish., 1956, **9**, № 10, 323—328 (англ.)

Описываются газовые установки для металлизации различных изделий. А. Рябой

70612. Получение наиболее коррозионностойкого покрытия методом горячего цинкования.— (La galvanisation a chaud comment assurer sa meilleure efficacité dans la lutte contre la corrosion.—), Zinc, cadm. et alliages, 1956, № 8, 20—26 (франц.)

Изучены следующие факторы, влияющие на коррозионную стойкость покрытия. 1. Хим. состав (Zn — при двустороннем слое, весом 650 *г/м*², из металла 99,95%-ной чистоты покрытие устойчиво в течение 800 час.). Обычно встречающиеся примеси: 1% Pb сни-

жает стойкость до 180 час., 0,02% Fe — до 240 час., 0,1% Cu — до 650 час., 1% Sn — до 140 час., 0,3% Cd — слегка увеличивает, а 0,1% Al не влияет на стойкость покрытия. 2. Толщина слоя Zn: при весе двустороннего покрытия 630 $г/м^2$ начало коррозии обнаруживается через 90 час., а при 990 $г/м^2$ — через 200 час. Толщина слоя возрастает с увеличением т-ры ванны, времени погружения и скорости извлечения изделий из ванны. 3. Примеси некоторых металлов также увеличивают толщину слоя Zn. Однако а) увеличение веса покрытия, вызываемое Pb, Sn, Fe, не может компенсировать снижение коррозионной стойкости, б) Cu снижает и вес и коррозионную устойчивость, в) Cd увеличивает вес одновременно с увеличением коррозионной стойкости, г) Al только снижает вес покрытия. 4. Т-ра ванны влияет на коррозионную стойкость независимо от качества Zn и толщины покрытия. Рекомендуется проверять стойкость покрытия в камере с солевым туманом из 20% NaCl с pH 6,5—7,2 при 35 ± 1° при непрерывном трении покрытия щетками до появления пятен окислов Fe. Т. Шалаева

70613. **Простой способ удаления ржавчины и грунтовка деталей машин.** **Хебберлинг** (Einfaches Entrosten und Grundieren von Maschinen. Hebberling Hans), Ind. Anz., 1956, 78, № 101, 1512—1513 (нем.)

Рассматривается огневой способ удаления ржавчины в пламени ацетиленово-кислородной горелки. При этом ржавчина легко счищается. Остатки старой краски также отжигаются. Эта операция производится при любой погоде, так как металл остается всегда сухим. Первичная грунтовка деталей машин, работающих в закрытых помещениях при постоянной т-ре, производится хроматом Zn или поливинилбутиралем с добавкой из смачивающих или обезжиривающих в-в («реакционная» или «пассивная» грунтовка). Эта грунтовка наносится тонким слоем. Во всех других случаях грунтовка осуществляется свинцовым суриком «V 40» (на 100 вес. ч. готового продукта 40 вес. ч. тонкоразмолотого тяжелого шпата). В качестве связующего в-ва может применяться фталатовая смола. Л. Черняк

70614. **Пассивирование при окраске.** **Хебберлинг** (Passivierung durch Farbenanstrich. Hebberling H.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 3, 97 (нем.)

Общие данные по применению Pb_3O_4 для покрытий. Для окраски стали рекомендуется свинцовый сурик «V 40», который на 100 вес. ч. готового продукта содержит 40 вес. ч. тонкомолотого шпата. М. Кристаль

70615. **Защита от коррозии модифицированной краской, содержащей свинцовый сурик.** **Аудиковский** (Schutz gegen Rost durch modifizierte Bleimennigeanstriche. Audykowski T.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 5, 109—111 (нем.)

Исследовалась возможность повышения защитных технологич. и физ.-мех. свойств грунтов, содержащих Pb-соли, дополнительным введением пигментов, обладающих свойствами замедлителей коррозии. Кроме того, определялась целесообразность замены олифы хлоркаучуком, алкидными смолами и другими смесями, обеспечивающими быстрое высыхание слоя окраски. Испытаниями установлено, что наиболее качеств. является покрытие на основе олифы, Pb_3O_4 и спец. пигментов — замедлителей коррозии (так называемой «модифицированная окраска»). Эти покрытия обладают высокой пассивирующей способностью, они эластичны и их механич. свойства не меняются после длительной эксплуатации в промышленной атмосфере. Отмечается отсутствие пористости и хорошая стойкость модифицированных покрытий на основе хлоркаучука. Указывается на стойкость в морской атмосфере покрытий, содержащих плюмбаты Ca. Ф. Сломянская

70616. **Защита от коррозии окраской композициями на основе цинковой пыли.** **Хирши** (Korrosionsschutz durch Zinkstaubanstriche. Hirschi Th.), Techn. Rundschau, 1956, 48, № 25, 25 (нем).

Описан процесс защиты от коррозии окраской Zn-композициями, которые обеспечивают электрохим. защиту. Кол-во Zn-пыли в покрытии должно составить 92—95% от суммы пигмент + связка. Получаемые покрытия более пористы, чем нанесенные гальванич. путем или распылением. Однако при «старении» осадков пористость исчезает, так как поры заполняются продуктами коррозии (гидроокиси, карбонаты); при этом снижается электропроводность пленки и улучшаются ее механич. свойства. Большинство Zn-красок в качестве связующего содержат органич. в-ва — полистирол, хлоркаучук, поливинилацетат и др. Покрытие хорошо сохраняется под водой, после 2—3 месяцев не корродирует в р-рителях. Большую роль играет подготовка поверхности перед покрытием. Zn-краски применяются для защиты стальных конструкций, мачт, мостов, деталей машин во влажной атмосфере, на пивоваренных з-дах, красильнях и др. Я. Лапин

70617. **Влияние ультрафиолетового облучения на защитные свойства антикоррозионных лаковых покрытий.** **Кошурников Г. С.** В сб.: Расчет и исследование в оптическ. приборостр. Л., ЛГУ, 1956, 126—128

При отверждении защитных лаковых пленок при высокой т-ре пленки претерпевают деформацию вследствие различия в коэф. термич. расширения металла и пленки, в результате чего появляются микротрещины. Замена термообработки, проводимая при 150°, УФ-облучением при 43° дала хорошие результаты. Контроль производится по следующей методике. Образцы, покрытые защитной пленкой, помещают на предметный столик микроскопа. На поверхность пленки наносят капли 10%-ной HCl. В результате проникновения ионов водорода через пленку и взаимодействия с металлом, спустя некоторое время на поверхности образца можно наблюдать появление пузырьков водорода. Время, прошедшее с момента появления первого пузырька водорода, принималось за критерий проницаемости защитного покрытия. В таблице представлены данные для 3 материалов. Т. Фабрикант

70618. **Эбонитовые покрытия в качестве защиты металлических поверхностей от коррозии.** **Сойнинен** (Kovakumi korroosion estoaineena. Soininen A.), Tekn. kem. aikakauslehti, 1957, 14, № 3, 67—68 (финск.; рез. англ.)

Описаны хим. и физ. свойства эбонита. Благодаря хим. стойкости во влажном хлоре при т-рах < 80° в 40%-ной H_2O_2 и 50%-ных р-рах гипохлоритов щел. металлов при т-рах < 100° эбонит может применяться в качестве конструкционного материала в аппаратуре для отбеливания и для гуммирования хлорных электролизеров. В. Левинсон

70619. **Борьба с коррозией котельных труб путем удаления из воды кислорода.** **Фридсам, Вудуорд** (Oxygen scavenger combats boiler tube corrosion. Friedsam A. John, Woodward Eric R.), Heat., Piping and Air Condit., 1957, 29, № 1, 164—166 (англ.)

Указывается, что удаление растворенного кислорода из питательной воды путем добавки к ней гидразина (I) резко уменьшило коррозию котлов, применяющихся для отопления домов, а также облегчило их эксплуатацию по сравнению с ранее применявшимся методом обработки питательной воды. Наличие I в воде повышает ее pH до ~ 10. При этом содержание твердых в-в не увеличивается в воде; содержание же Fe в воде благодаря такой добавке уменьшается. Так как 85%-ный р-р I легко воспламеняется, рекомендуется применение его в виде 35%-ного р-ра. I может быть применен и для защиты от коррозии охладительных систем с циркулирующей водой, в частности в ком-

прессорах, газовых двигателях и в системах для кондиционирования воздуха. И. Левин

70620. **Предотвращение коррозии под действием сырой нефти. Применение поверхностноактивных агентов. Басс** (Preventing corrosion by crude. The use of surface — active agents. Bass D.), Petroleum, 1957, **20**, № 4, 139—142 (англ.)

Проведены лабор. и промышленные испытания замедлителей коррозии (ЗК) для защиты от разрушения оборудования нефтеперерабатывающих з-дов, нефтяных скважин и трубопроводов. Эти ЗК-поверхностноактивные в-ва — представляют собой четвертичные аммониевые соли — производные природных жиров и жирные амины с длинной цепью и их соли. Они устойчивы в р-рах с низким значением pH; препятствуют развитию бактерий и водорослей. Степень торможения коррозии достигала 95—99% при дозе ЗК 6—10 *мг/л*. А. Мамет

70621. **Явления поверхностной активности и химические методы защиты металлов от коррозии. Тортелль** (Les phénomènes de tensio-activité et les traitements chimiques de protection des métaux contre la corrosion. Tortel R.), Ingrs et technicienes, 1957, № 97, 63, 65 (франц.)

Рассмотрена роль поверхностноактивных в-в (ПАВ) в различных операциях гальванотехники. Установлено, что толщина жидкой пленки, покрывающей поверхность металлич. детали в контакте с жидкостью, зависит от сцепления и изменяется пропорционально поверхностному натяжению жидкости. Отмечается, что понижение поверхностного натяжения способствует уменьшению кол-ва жидкости, увлеченной с обрабатываемыми деталями; расхода применяемых химикатов и загрязнения одних р-ров другими. При удалении с поверхности деталей омыляемых жировых в-в обезжиривающие водн. р-ры с добавками ПАВ более эффективны, чем щел. в-ва без этих добавок. В операциях травления, декапирования, пассивации ПАВ способствуют понижению поверхностного натяжения, а следовательно, увеличению скорости р-ции между соответствующим р-ром и металлом. При электрохим. осаждении металлов введение ПАВ устраняет необходимость применения окислителей и предотвращает точечную коррозию покрытия. Введение ПАВ также улучшает защитные свойства различных антикоррозионных смазок, применяемых при консервации деталей, и благоприятствует распределению в жидкой фазе мелкодисперсного твердого пигмента при изготовлении лакокрасочных продуктов. И. Шварц

70622. **Консервация металлоизделий. Чернышева Т. М.**, Автомоб. и тракт. пром-сть, 1957, № 1, 36—38

Изучение коррозионной стойкости подшипников из малолегированной стали ШХ и углеродистой стали 1010 с применением в качестве защитных смазочных материалов трансформаторного масла, индустриального масла 12, турбинного масла, технич. вазелина, пушсмазки и петролатума показало, что защитные свойства масляных пленок очень низки. Лучшей защитной смазкой является петролатум. В нормальных складских и в полевых условиях, полностью исключающих попадание воды, коррозионная стойкость изделий, смазанных петролатумом, может быть гарантирована в течение 3 лет. Смазанные и упакованные изделия могут храниться при относительной влажности, не превышающей 70%, и при колебаниях т-ры в пределах 10—30°. При хранении и транспортировке в условиях повышенной влажности ($>70\%$) и тропич. климате необходима дополнительная обработка смазанных и упакованных изделий в парафинированную бумагу расплавленной смесью из петролатума и церезина. Присадка 10% гидрофобной жидкости (продукт № 8 — типа полиалкиламиносиланов) к пропиточной массе упаковочных материалов и к минер. маслам, технич. вазелину, петролатуму увеличивает их антикоррозионные свойства в условиях высокой влажности в 10—20 раз. А. Вячеславова

70623. **О причинах и предотвращении коррозии упакованных металлоизделий. Гёрлинг** (Über Ursachen und Verhütung der Korrosion bei verpackten Metallgegenständen. Görling Paul), Verpack. Rundschau, 1957, **8**, № 1, Beil. 2—8 (нем.)

Рассмотрены общие вопросы коррозии, в частности атмосферной, решающими факторами которой являются крит. относительная влажность воздуха (75%) и наличие в нем загрязнений, особенно SO_2. Рассмотрены условия, определяющие относительную влажность атмосферы внутри упаковки, с учетом колебаний т-ры, наличия и отсутствия гигроскопич. свойств упаковочного материала, целесообразности устройства вентиляционных отверстий в упаковке и т. д. Изложены методы защиты от коррозии упакованных деталей путем применения активных влагопоглотителей (силикагель, активная Al_2O_3, бентонит, сорберит); очистки поверхности деталей от загрязнений органич. р-рителями, щел. р-рами или эмульсиями, механич. и хим. способами; временными защитными покрытиями, большей частью на основе минер. масел, а также легко снимаемыми пленками пластмасс; с помощью летучих замедлителей коррозии, в частности нитрата дициклогексиламмония, в виде порошка или путем пропитывания ими упаковочного материала. Летучие замедлители коррозии защищают большинство металлов, но не все одинаково, а коррозия Cd при этом усиливается. А. Мамет

70624. **Исследование веществ, сочетающих свойства антиокислителей и замедлителей коррозии, при воздействии олеиновой кислоты на железо. Сисле, Лури, Дефромон** (Recherche de substances cumulant les propriétés antioxygène et inhibitrice de corrosion, vis-a-vis de l'oléine et du fer. Sisley J. P., Loury M., Defromont C.), Rev. franç. corps gras, 1957, **4**, № 3, 149—154 (франц.)

При воздействии олеиновой к-ты (I) на Fe, помимо коррозионных явлений, вызываемых I в связи со склонностью I к автоокислению, образуются низшие и средние жирные к-ты (CH_3COOH и др.), которые усиливают коррозию Fe. С целью борьбы с коррозией следует добавлять в I такие в-ва, которые одновременно являлись бы и замедлителями коррозии и антиокислителями. Исходя из того, что антиокислительные свойства вызываются функциональными фенольными и аминными группами, а предполагаемая причина торможения коррозии лежит в осаждении на поверхности металла некоторых комплексов, образующихся из полифункциональных молекул, было найдено два антиокислителя: дифениламин и фенил-β-нафтиламин, которые после соответствующей обработки образуют соответственно дифенил-*n*-фенилендиамин и ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамин — продукты, относительно малорастворимые в I и сочетающие в себе свойства антиокислителей и замедлителей коррозии Fe. Т. Фабрикант

70625. **Способы повышения коррозионной стойкости арматуры железобетонных конструкций. Москвин В. М., Алексеев С. Н.**, Бетон и железобетон, 1957, № 1, 28—29

Указывается, что для арматуры является очень опасным снижение щелочности водн. пленок, при которой pH $<9{,}5$. Это явление может иметь место вследствие карбонизации непосредственно прилегающих к арматуре слоев цементного р-ра, а также при автоклавной обработке изделий и др. С целью защиты арматуры от коррозии было предложено несколько способов (обмазка цементным тестом, окраска стержней арматуры битумом или кузбасским лаком и др.), однако эти спо-

собы не оказались эффективными. Отмечается, что одним из наиболее перспективных способов защиты железной арматуры от коррозии в бетонах, не обладающих достаточными защитными свойствами при определенных условиях (напр., высокой влажности), является пассивация поверхности арматуры. Из всех испытанных пассиваторов наилучшим оказался $NaNO_2$, который будучи введенным в бетонную смесь в кол-ве 2—3% от веса цемента, полностью предохранял арматуру от коррозии во всех применявшихся в работе видах и составах бетонов. Добавка $NaNO_2$ в бетон в указанном кол-ве не оказывает влияния на физ.-мех. свойства бетонной смеси и затвердевшего бетона. Удорожание бетона при этом не превышает 4—6 руб. на 1 *м*³.
Ф. Орлова

70626. Борьба с коррозией трубопроводов в Польше. Попельский, Навара (Zwalczanie korozji rurociągów w Polsce. Poppielski Wacław, Nawara Leopolda), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, **30**, № 10, 385—393 (польск.)

Описаны явления коррозии трубопроводов и их защиты электрохим. способами. В. Левинсон

70627. Катодная защита судов. Хопвуд (Cathodic protection during fitting-out. Hopwood P. H.), Corros. Technol., 1957, **4**, № 1, 24 (англ.)

Приводятся некоторые указания, которыми следует руководствоваться при оформлении катодной защиты судов, находящихся в доках. Общая схема катодной защиты судна зависит от площади смачиваемой поверхности корпуса, обработки поверхности металла, характера агрессивной среды и намечаемой длительности работы системы. После оборудования судна должны проводиться измерения созданного потенциала корпуса при помощи неполяризующегося хлорсеребряного электрода. Естественный потенциал стали в морской воде равен —0,6 *в* по хлорсеребряному электроду. Вблизи кормы этот потенциал может заметно изменяться из-за присутствия разноименных металлов. На корпусе могут возникнуть также блуждающие токи при работе сварочных агрегатов и кранов, находящихся поблизости. Защитным потенциалом стального корпуса считается —0,78 *в* по хлорсеребряному электроду. Иногда для регулирования защиты применяют балластные сопротивления, но монтаж анодов настолько прост, что вместо регулирования может быть осуществлена смена анодов. Катодная защита обеспечивает также очистку поверхности от ржавчины и окалины.
В. Притула

70628. Защита от коррозии кабелей высокого напряжения, помещенных в стальные напорные трубопроводы. Шангарнье, Роллен (La protection contre la corrosion des câbles haute tension en tube acier sous pression de fluide. Changarnier J., Rollin J.), Corros. et anticorros., 1957, **5**, № 1, 2—9 (франц.)

Описана защита от коррозии кабелей высокого напряжения с полиэтиленовой оболочкой и Cu-броней. Стальные трубы, в которые помещаются кабели, имеют внешнее покрытие, состоящее из одного слоя лака холодного наложения, перекрытого слоем битума толщиной 4 *мм*, усиленного шелковой и стеклянной тканью. Сопротивление такой изоляции составляет 3000—80 000 *ом/м*². Применяются также другие покрытия из пластмассы, мастики «Сомастик» и т. п. Может быть также применена катодная защита при помощи наложенного тока и гальванич. анодов, а также различные системы электрич. дренажа. Приводится краткое описание защитных электрич. систем различных магистральных кабелей. Так, один кабель напряжением 220 *кв* был защищен Mg-анодами. В другом случае применялся наложенный ток при напряжении 3 *в* и 500 *ма* защитного тока. Такая защита создавала защитный потенциал на трубопроводе в —1,8 *в* по медносульфатному электроду. Миним. защитным потенциалом считался —850 *мв* по медносульфатному элементу. Защита во многих случаях осуществлялась при наличии блуждающих токов. В. Притула

70629. Катодная защита плавающих судов с применением буксируемых анодов, покрытых платиной. Прейзер, Кук (Cathodic protection of an active ship using a trailing platinum-clad anode. Preiser H. S., Cook F. E.), Corrosion, 1957, **13**, № 2, 55—61 (англ.)

Недостатки существующих систем катодной защиты корпуса судов (большой вес анодов, неравномерное распределение тока и др.) могут быть устранены в случае применения новой системы с буксируемым с кормы судна небольшим анодом, покрытым Pt. Буксируемый анод изготовляется из штампованного Ag-стержня диам. 6,35 *мм* и длиной 1219 *мм*, который покрывается слоем сплава Pt-Pd 90—10 толщиной 0,127 *мм*. Анод буксируется с кормы судна при помощи лебедки и гибкого одножильного кабеля длиной 61 *м*. Сопротивление растеканию анода составляет 0,2 *ом*. Испытания указанной системы проводились на буксире с площадью смачиваемой поверхности корпуса 167 *м*² и площадью винта из марганцовистой бронзы 8,4 *м*². Для поляризации указанной поверхности до миним. защитного потенциала в —0,85 *в*, по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения, для судна на стоянке требовался ток в 2,1 *а*, а при скорости хода судна в 12 узлов — ток в 4,2 *а*. Проведенные испытания показали полную успешность применения системы катодной защиты малых судов с буксируемыми Pt-анодами. Отмечается важность расположения электрода сравнения для получения правильных значений измеряемого защитного потенциала, так как могут изменяться показания прибора на величину до 50 *мв*.
В. Притула

70630. Катодная защита железа. Прайор (Cathodic protection of iron. Pryor M. J.), Nature, 1956, **178**, № 4544, 1245—1246 (англ.)

Приведены данные по изучению механизма катодной защиты наложенным током при инертном аноде путем измерения потенциала (П) образцов Fe во времени в 1 н. р-ре NaCl с pH 6,2 при плотностях тока (*D*) 20 и 40 *μа/см*² и в 1 н. р-ре NaCl при pH 8,9 и *D* 20 *μа/см*². Установлено, что при *D* 20 *μа/см*² при начальных значениях pH 6,2 и 8,9 кривые П — время для катодно поляризованного Fe очень неустойчивы, даже если П Pt-анода остается вполне устойчивым.
В. Притула

70631. Электролиз кабеля Париж — Лион, проложенного в железном канале, и способы защиты кабеля от коррозии. Вьяларон (Étude des dangers d'électrolyse des cables Paris — Lion sur voie ferrée, et des moyens de protection. Vialaron M.), Cables et transm., 1957, **11**, № 1, 74—83 (франц.)

Одним из наиболее эффективных методов защиты от электрохим. коррозии кабелей, проложенных вдоль электрич. ж. д., считалось секционирование линии при помощи изолирующих муфт. Проведенные спец. испытания для установления эффективности различных методов защиты кабелей от электрокоррозии и опасности коррозии блуждающими токами показали, что разрушение Pb идет при потенциалах выше —700 *мв* по медносульфатному электроду и что при потенциалах около —2 *в* и ниже возможно возникновение катодной коррозии Pb. Было также сделано заключение, что изолирующие муфты не устраняют опасности коррозии. В случае применения поляризованного дренажа может иметь место катодная коррозия. Указывается на возможность применения катодной защиты для предупреждения коррозии кабеля. В. Притула

70632. Новый способ непосредственного микроскопического исследования коррозионных и электролитических процессов. Фукс, Бауман (Új módszer korróziós és elektrolitikus folyamatok közvetlen mikroszkopos megfigyelésere. Fuchs Erik, Baumann Tibor), Kohász. lapok, 1956, **11**, № 3, 107—112 (венг.; рез. нем.)

Описано употребление металломикроскопа Reichert MeF для непосредственного микроскопич. исследования коррозионных и электролитич. процессов.

Н. Сурков

70633. Применение специального коррозионного индикатора для наблюдений за разрушением обратных конденсатопроводов. Берк (Use of the bureau of mines condensate-corrosion tester for the survey of return-line deterioration. Berk A. A., Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № A—179, 7 pp., ill.) (англ.)

Разработан спец. прибор (индикатор) для определения скорости коррозии металла обратных конденсатопроводов и оценки эффективности защитных покрытий. Прибор представляет собой набор из 3 нипелей, соединенных 2 муфтами на резьбе. Во внутрь каждого нипеля вставлено по 6 обточенных и тщательно отшлифованных колец. Внутренняя поверхность нипелей обработана таким же образом, и зазор между нипелем и кольцами не превышает 0,025 *мм*. Четыре средних кольца маркируются, очищаются и взвешиваются перед испытанием. Крайние кольца не являются опытными и играют вспомогательную роль. Эти дешевые приборы устанавливаются за конденсатоотводчиками или аналогичными устройствами, на горячем конденсате, обычно — на участках, где отмечается коррозия металла. Интенсивность коррозии оценивается по потере веса и поведению колец (утонение, смачиваемость слоя окислов, испытание на устойчивость окисной пленки при нанесении капель 1—2%-ного р-ра HCl и т. д.). Продукты коррозии удаляются обработкой 5%-ной CH_3COOH с замедлителем коррозии при 60° в течение 30 мин. При этом выявляется также наличие язв, канавок и других местных повреждений.

А. Мамет

10634 К. Присадки кремния к стали для борьбы с коррозией нефтезаводской аппаратуры. Касумзаде Н. Г. Баку, Азнефтеиздат, 1957, 113 стр., илл., 3 р. 80 к.

70635 К. Защита конструкционной стали. Симпозиум, организованный группой коррозии Общества химической промышленности. 1955 г. (The protection of structural steel; symposium organiz. Corrosion Group Soc. Chem. Ind. March 31, Apr. 1, 1955. London, 1956, 141 pp., ill., 30 sh.) (англ.)

70636 К. Химические стойкие неметаллические материалы. Поляков К. А. Перев. с русск. (Nekovové chemicky odolné materiály. Poljakov K. A. Překl. z rušt. Praha, SNTL, 1956, 420 s., il., 27,50 Kčs.) (чешск.)

70637 П. Бронзовые порошки и промышленные процессы их обработки. Халберстадт (Bronze powders and manufacturing process therefor. Halberstadt Joseph) [Canadian Bronze Powder Works Ltd.]. Канадск. пат. 513666, 14.06.55

Патентуется способ промышленной обработки первоначально жирносмазанного чешуйчатого бронзового (на медной основе) порошка (П). Для придания П стойкости против потускнения и изменения цвета П помещают в замкнутое газовое пространство и обрабатывают при $t > 300°$ (но ниже т-ры спекания отдельных частиц П). Нагревание продолжают до тех пор, пока первоначальная жирная смазка не превратится в твердую прозрачную бесцветную пленку, покрывающую отдельные частицы П. Упомянутая атмосфера может состоять из следующих газов: газообразных углеводородов, N_2, He, CO или CO_2 в присутствии паров органич. в-ва.

А. Левин

70638 П. Метод изготовления некоробящихся металлических коррозионностойких обкладок для различных резервуаров. Бальдус, Холлер (Verfahren zur Herstellung verzugsfreier Auskleidungen von Behältern aller Art mit korrosionsfesten, metallischen Baustoffen. Baldus Rudolf, Holler Hermann) [Fa. Munk & Schmitz K. G.]. Пат. ГДР 12304, 29.10.56

Предлагается метод изготовления некоробящихся металлич. коррозионностойких обкладок (КО) для защиты от коррозии различных металлич. (напр., железных) и неметаллич. (напр., деревянных) резервуаров, бункеров и т. п. сооружений. КО в виде тонкой жести или фольги сваривается односторонней точечной сваркой по стыковым кромкам со стенками сооружения или со вставленными в эти стенки подкладками или рейками. Поэтому КО не несет нагрузки. Отмечается, что подкладки и рейки изготовляются из того же материала, что и КО, причем они могут быть сплошными или перфорированными, а также могут иметь шпунтовое соединение. КО может крепиться к стенке защищаемого сооружения болтами.

Ф. Сломянская

70639 П. Метод получения изолирующего хорошо сцепленного промежуточного покрытия на мягкой листовой стали, устойчивого против коррозии, при штамповке и при действии горячей воды. Баур (Verfahren zur Herstellung korrosionsschützender, stanz- und kochfester, haftvermittelnder Isolierüberzüge auf Weichstahlblechen. Baur Paul) [Paul Baur, Westfalenhütte A.-G.]. Пат. ФРГ 946213, 26.07.56

Метод заключается в нанесении промежуточного покрытия (грунта), состоящего из смеси поливинилацетатной смолы, растворенной в летучем р-рителе и H_3PO_4 и отличается тем, что сушка протекает при т-ре 220—260° и даже 400°. Связующее содержит выжигаемый пигмент. Р-ритель для грунта содержит водопоглощающее в-во в виде спирта или хлорированные углеводороды. На поверхности грунта наносят один или несколько слоев покрытий, высушиваемых на воздухе или в печи. Грунт и поверхностные покрытия могут наноситься также одновременно. Предлагаемое покрытие отличается эластичностью и может быть использовано для консервных банок, а также в качестве упаковочного материала для фармацевтич. и пищевых продуктов.

Я. Матлис

70640 П. Процесс отделки поверхности металлов посредством диффузионной обработки. Новак (Process for imparting an improved finish to the surface of metals by means of diffusion treatment. Nowak Rudolf). Пат. США 2739907, 27.03.56

Рекомендуется способ диффузионной обработки основного металла (Fe, Cu, Sn) посредством воздействия на него парообразных галоидных соединений таких элементов, которые способны химически замещать защищаемый металл (Si, Ti, Cr, Al и др.) в присутствии достаточного кол-ва паров свободного галоида. Это обеспечивает высокую скорость процесса диффузии. Подробно рассматривается процесс силицирования Fe с использованием регенерированных паров $SiCl_4$.

А. Вячеславова

70641 П. Обмазка поверхностей. Хитчинс (Plastering surfaces. Hitchins J. W.) [Exfoliators (Vermiculite), Ltd]. Англ. пат. 713327, 11.08.54

Обмазка поверхностей производится путем одновременного распыления пористого порошка или вермикулита и связующего, напр. р-ра силиката Na. Вермикулит может распыляться через центральное сопло,

а связующее — из ряда сопел, оси которых расположены параллельно центральному соплу. Е. Зарецкий

70642 П. Наружные покрытия для железных или стальных труб (External coverings for iron or steel pipes) [Stewarts & Lloyds, Ltd]. Англ. пат. 714756, 1.09.54

Покрытие для стальных и железных труб, обладающее антикоррозионными свойствами к действию микроорганизмов, состоит из стеклянного волокна и пасты, в состав которой входит битумная эмульсия и инертный наполнитель, напр. асбест или шифер. При приготовлении пасты может применяться вода, содержащая смачивающую добавку. pH пасты должен быть ⩾10. Паста может входить в состав ткани, войлочных листов или лент или наноситься на эти материалы до или после покрытия ими труб. Е. Зарецкий

70643 П. Пластичные антикоррозионные покрытия (Holdbare plastiskblivende masser som sikrer mot korrosjon av metaller) [Chemieprodukte G. m. b. H.]. Норв. пат. 85044, 21.02.55

Пластичные антикоррозионные покрытия состоят из углеводородов или смесей таковых с битумом и отличаются тем, что содержат небольшие кол-ва бактерицидных, фунгицидных или инсектицидных в-в. П р и м е р. К смеси 100 ч. оксидированного битума, 55—60 ч. кабельного вазелина добавляют 3—6 ч. смеси хлорнафталина и камфары или пентахлорфенола или др. бактерицидные и фунгицидные соединения аромати. ряда и затем в смесь добавляют 60 ч. наполнителя. К. Герцфельд

70644 П. Препарат для чистки металлов, не вызывающий их потемнения. Х а з з а р д (Rengöringsmedel med nedsatt tendens att svärta vissa metaller och legeringar. H a z z a r d B. J.) [Unilever N. V.]. Шведск. пат. 153874, 27.03.56

В состав препарата входят органич. поверхностноактивное в-во, водорастворимый фосфат и продукт, получаемый нагревом дициандиамида до 150—300°, тиоцианата аммония до 200—300° или меламина до 300—320°, причем гидратированный продукт нагрева этих соединений должен дать характерную рентгенограмму. П р и м е р: 0,5 ч. нерастворимого остатка от экстракции горячей водой продукта, полученного нагреванием дициандиамида в течение 20 мин. при 195—210°, добавляют к смеси 25 ч. продукта конденсации 1 *моля* *n*-тетроктилкрезола с 8 *молями* окиси этилена, 25 ч. $Na_4P_2O_7$ и 50 ч. Na_2SO_4; 0,4%-ный р-р такого препарата при действии на нейзильбер в течение 60 мин. при 70° не вызвал его потемнения. К. Герцфельд

См. также: Анодное растворение Fe 68484, 68485. Защита от коррозии 70195, 70204; проблема материалов для аппаратуры при белении хлоритами 69890. Коррозия градирен 69604. Трубы из пластмасс 70066. Стеклопластики 70116

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, В. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

70645. О критерии подобия горизонтальных и наклонных медленно движущихся потоков. П о з д н я к о в И. Т., Научн. тр. Ленингр. инж.-строит. ин-та, 1957, № 25, 59—62

70646. Исследование гидравлического сопротивления при движении жидкости в стальных и чугунных трубах. Е р м о л е н к о В. П., Тр. Моск. ин-та инж. ж.-д. трансп., 1957, № 88/9, 14—41

Приводятся расчетные ур-ния для определения коэф. внешнего трения при движении жидкостей в новых стальных и чугунных трубах и в новых стальных трубах со сварными соединениями для различных интервалов изменения Re. С. Крашенинников

70647. О потерях энергии при движении неоднородных жидкостей по напорным трубопроводам. Ф е д о р о в Н. Ф., Научн. тр. Ленингр. инж.-строит. ин-та, 1957, № 25, 5—13

70648. Гидравлический расчет разветвления трубопроводов. Часть II. В и н т е р (Beitrag zum hydraulischen Verzweigungsproblem. II. Teil. W i n t e r H.), Österr. Ingr-Arch., 1956, 10, № 4, 317—328 (нем.)

Рассмотрен гидравлич. расчет трубопроводов при объединении 2 потоков в общий поток. Приведены ур-ния для расчета скоростей и потерь давления, а также ур-ния для расчета коэф. местных сопротивлений с учетом соотношения поперечных сечений трубопроводов. Часть I см. РЖХим, 1956, 53289. В. Реутский

70649. Стандартные фланцевые соединения для вакуумных линий. У э й д и (Proposed system of standard vacuum flanges. W a d e y W. G.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 5, 322—323 (англ.)

Даны краткие сведения о двух типах стандартных фланцевых соединений для вакуумных линий с высокой степенью разряжения (остаточное давление порядка 10^{-7} *мм* рт. ст.), разработанных американским Комитетом по вакуумной технике. В. Реутский

70650. Новые пути улучшения работы механических пылеуловителей. I. З о л ь б а х (Neue Wege zur Verbesserung der mechanischen Staubabscheidung. I. S o l b a c h W e r n e r), Tonind.-Ztg., 1956, 80, № 3-4, 38—41 (нем.)

Приводится сравнительная оценка эффективности работы электрофильтров и циклонов. Указывается, что эффективность циклонов можно значительно увеличить не только изменением конструкции аппарата, но и изменением свойств пыле-газовой смеси, а также времени пребывания ее в аппарате. При этом можно достичь таких условий работы циклонов, при которых они будут работать эффективнее, чем электрофильтры. Я. Дозорец

70651. Результаты исследования пылеулавливающих фильтров из искусственных материалов. В а л ь т е р (Versuchsergebnisse an kunststoffbestückten Staubfiltern. W a l t e r E.), Staub, 1957, № 48, 14—34 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучалась структура наружной поверхности и поперечных разрезов, а также сопротивление потоку воздуха некоторых фильтрующих тканей, изготовленных из искусств. материалов. Приведены микрофотографии тканей из полиамида, диолена, полиакрилнитрила, виледона, искусств. шелка, применяемых для изготовления тканевых фильтров при очистке газов от пыли, работающих в химически активных средах при повышенных т-рах (до 100°). Приведены данные о работе ряда производственных пылеулавливающих установок с тканевыми фильтрами: улавливание содовой пыли перлоновым фильтром, пыли красителей и искусств. смол виледоновым фильтром. Описан процесс регенерации отработанных фильтров и даны рекомендации

по конструированию фильтрующих установок с тканевыми фильтрами. Н. Баскина

70652. **Применение фильтрующих тканей из стекловолокна в цинкобелильном производстве. Гинзбург С. С., Корелицкая О. М.,** Хим. пром-сть, 1956, № 7, 429—430

Для изготовления фильтрующих тканей, служащих для отделения твердых частиц от воздуха в цинкобелильных произ-вах, предложено использовать вместо хлопчатобумажной, шерстяной или капроновой ткани ткань из стеклянного (алюмоборосиликатного бесщелочного) волокна. Такая ткань отличается высокой механич. прочностью и термостойкостью, что позволяет в несколько раз увеличить срок ее службы. Недостатком ткани из стекловолокна является ее меньшая, по сравнению с бязью, проницаемость для воздуха. Целесообразность применения стеклянной ткани подтверждена лабор. исследованиями и производственными испытаниями. В. Реутский

70653. **Реконструкция основных элементов горизонтального двухпольного электрофильтра Ц-13. Савельев А. С.,** Цемент, 1956, № 6, 14—18

70654. **Акустическая очистка газов. Буше** (L'épuration acoustique des gaz. Boucher R. M. G.), Mines, 1956, **11**, № 6, 497—516 (франц.)

Описаны акустич. генераторы и оборудование, применяемые для коагуляции аэрозолей, а также теоретич. основы процесса. Кратко перечислены новые области применения ультразвука: псевдоожижение, очистка коксового газа от смолы, увеличение тепловой нагрузки пылеугольных топок, интенсификация каталитич. и абсорбционных процессов, улучшение флотации, сушка синтетич. смол. З. Хаимский

70655. **Новая ультрацентрифуга и новые лабораторные центрифуги. Видеман** (Eine neue Ultrazentrifuge und neue Laboratoriumszentrifugen. Wiedemann E.), Chem.-Ingr-Technik, 1956, **28**, № 4, 263—269 (нем.; рез. англ., франц.)

Излагаются основы расчета процесса центрифугирования и кратко описываются различные типы ультрацентрифуг, а также последние усовершенствования в этой области. Сообщается о создании нового типа автоматизированной ультрацентрифуги, обладающей спокойным ходом и нечувствительной к изменению нагрузки при очень высоких ускорениях (до 300 000 *g*). Описывается конструкция привода и мотора (мощность мотора 1,5 *л. с.*, максим. число оборотов 65 000 в 1 мин). На лабор. центрифугах достигается ускорение в 40 000 *g*; емкость корзины составляет 500 *см*³, скорость вращения равна 20 000 об/мин. Н. Баскина

70656. **Расход энергии на перемешивание в сосуде без перегородок. Ояма, Эндо** (Power consumption of agitation in unbaffled tank. Oyama Yoshitoshi, Endoh Kazuo), J. Scient. Res. Inst., 1956, **50**, № 1430—1435, 164—174 (англ.)

Приведены результаты эксперим. определения расхода энергии мешалками с 4 и 6 плоскими лопастями в цилиндрич. плоскодонных сосудах диам. 14 и 20 *см* при перемешивании жидкостей различной вязкости. Диаметр мешалок *d* составлял $^8/_{15}$ от диаметра сосуда. Найдено, что образующаяся вокруг вала мешалки воронка достигает лопастей при определенном критич. числе оборотов $n_{кр}$. Для геометрич. подобных систем значения критериев Фруда ($Fr = n_{кр}^2\ d/g = \varepsilon$), соответствующие этой скорости, приблизительно одинаковы и зависят от физ. свойств жидкости. Расход энергии не зависит от Re и определяется только Fr, если $Fr > \varepsilon$. Влияние Fr на расход мощности становится тем более заметным, чем больше лопастей имеет мешалка. М. Панфилов

70657. **Использование экспериментальных данных при выборе насоса для вязких жидкостей и бумажной массы. Швандт** (Latest research data give seven steps to easy choice of pumps for thick liquids and paper stock. Schwandt E.), Power, 1955, **99**, № 10, 124—127, 208 (англ.)

Приведены графич. зависимости, полученные на основе эксперим. работ и облегчающие выбор центробежных насосов, расчет их характеристик (производительность, к. п. д., развиваемый напор) и потерь напора на трение при перекачивании вязких жидкостей и бумажной массы. Графики для определения потерь напора составлены для различных расходов бумажной массы при различных конц-иях и для различных диаметров трубопроводов (100—500 *мм*). Для определения потерь напора при перекачивании других жидкостей или суспензий приведены таблицы поправочных коэф. В. Реутский

70658. **О параллельной работе насосов. Прегер Е. А.,** Научн. тр. Ленингр. инж.-строит. ин-та, 1957, № 25, 51—58

70659. **Конструкции дозирующих насосов. Баррон, Шин** (Design of controlled volume pumps. Barron John T., Sheen Robert T.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 5, 882—884 (англ.)

Рассмотрены конструкции основных узлов современных дозирующих плунжерных насосов, создающих давление до 3400 *ат*. Эти насосы могут быть использованы для подачи только таких жидкостей, которые одновременно являются смазочным материалом, так как в противном случае происходит слишком быстрый износ уплотнительных колец сальникового устройства. В. Реутский

70660. **Теплоотдача при ламинарном движении в вертикальных трубках с равномерно распределенными внутренними источниками тепла при одновременном действии принудительной и свободной конвекции. Холман** (Combined forced and free-laminar heat transfer in vertical tubes with uniform internal heat generation. Hallman T. M.), Trans. ASME, 1956, **78**, № 8, 1831—1840, Discuss. 1840—1841 (англ.)

Предполагается, что поток жидкости (Ж) ламинарен и симметричен относительно оси трубы. Свойства Ж принимаются постоянными по всей длине потока, за исключением плотности, которая изменяется только вследствие температурных изменений. Составлена система исходных дифференциальных ур-ний с применением безразмерных параметров: скорости $u = u / u_m$, где u и u_m — скорости Ж в данной точке и средняя по сечению; разности между т-рами Ж и стенки $\Phi = 16\lambda \cdot \Theta / (Q \cdot D^2)$, где λ — теплопроводность Ж, $\Theta = t - t_{ст}$, t и $t_{ст}$ — т-ры в данной точке и стенки, Q — тепловой поток на единицу объема Ж, D — диаметр трубы; интенсивности источника тепла $F = \rho g \cdot u_m c_p A / Q$, где ρ и c_p — плотность и теплоемкость Ж, A — температурный градиент вдоль оси трубы, g — ускорение силы тяжести. Решение исходных ур-ний представлено графически в виде изменения безразмерных критериев вдоль радиуса трубы при различных значениях критерия Релея ($0 < Ra < 10\,000$). В результате обработки эксперим. данных по течению воды в вертикальной трубке при давл. 140 *ат* получено ур-ние $Nu = 1{,}45\ Ra^{0{,}27}$, охватывающее область $100 < Ra < 10\,000$. Показано, что с усилением свободной конвекции в потоке (увеличение Ra) Θ уменьшается, а Nu увеличивается. Усиление свободной конвекции изменяет также градиент давления вдоль трубы, причем характер этого изменения зависит от интенсивности потока тепла и его направления (величины и знака F). Найдено, что учет свободной конвекции в соответствии с полученными соотношениями позволяет значительно лучше описывать эксперим. данные, чем это достигается

ур-ниями, учитывающими только принудительную конвекцию. А. Ровинский

70661. Теплоотдача при конденсации движущегося пара в горизонтальном трубном пучке. Фукс С. Н., Теплоэнергетика, 1957, № 1, 35—38

Экспериментально исследована конденсация водяного пара на горизонтальном пучке из расположенных в шахматном порядке 72 латунных трубок с наружным диаметром $d = 19$ *мм* и активной длиной 522 *мм*; шаг между трубками составлял 28 и 24 *мм*. Пар поступал в пучок сверху. Опыты проводились при давлении насыщ. пара $P_п = 0{,}047 \div 1{,}052$ *ата* (т-ра пара $t_п = 31{,}5 \div 100{,}5°$), при скорости пара перед первым рядом трубок $w_п \gamma_п = 0{,}3 \div 2{,}9$ *кг/м² сек*, что соответствует $\mathrm{Re} = 500 \div 6000$, и при разности т-р (пар—стенка) $\vartheta = 2{,}5 \div 15°$. Эксперим. данные описываются критериальным ур-нием $\alpha / \alpha_н = 28{,}3\, \Pi_д^{0{,}08}\, \mathrm{Nu}_н^{-0{,}58}$, где α и $\alpha_н$ — коэф. теплоотдачи при движущемся и неподвижном паре, $\Pi_д = w_п^2 \gamma_п \alpha_н / (g \lambda_к \gamma_к)$, $\mathrm{Nu}_н = \alpha_н d / \lambda_к$, $w_п$ и $\gamma_п$ — скорость и уд. вес пара, $\lambda_к$ и $\gamma_к$ — теплопроводность и уд. вес конденсата g — ускорение силы тяжести. Отклонение основной массы опытных точек от рассчитанных по этому ур-нию, составляет ~10%. Из полученного ур-ния следует, что α изменяется пропорционально $w_п^{0{,}16}$. В меньшей степени α зависит от ϑ (α пропорционален $\vartheta^{-0{,}125}$ в то время, как $\alpha_н$ пропорционален $\vartheta^{-0{,}25}$); в исследованной области Re течение пара автомодельно относительно Re. Проведены спец. опыты для выяснения влияния стекающего по трубкам конденсата на α и установлено, что это влияние довольно слабое; это позволяет использовать предложенное ур-ние для условий (геометрич. характеристики пучков, гидравлич. нагрузок), отличающихся от имевших место в опытах. А. Ровинский

70662. Исследование теплообмена при кипении в стальной трубе. Святов П. А., Сб. научн. тр. Ивановск. энерг. ин-та, 1957, № 7, 68—86

Экспериментально исследовано влияние скорости циркуляции и кажущегося уровня жидкости, а также теплового потока q и давления p на коэф. теплоотдачи α при кипении воды в стальной трубе. Опыты проводились в замкнутой циркуляционной системе; q определялся по кол-ву конденсата греющего пара, т-ры жидкости и стенки трубы измерялись медь-константановыми термопарами. Установлено, что при $q = \mathrm{const}$ повышение кажущегося уровня и скорости циркуляции приводит к увеличению α. При переменном q и постоянном уровне получено ур-ние: $\alpha = 470\, q^{0{,}22}$ для $q = 10^4 \div 10^5$ *ккал/м² час* и $\alpha = 235\, q^{0{,}28}$ для $q = 10^5 \div 2{,}5 \cdot 10^5$ *ккал/м² час*, где α в *ккал/м² час град*. При переменном давлении p установлено, что $\alpha = 470\, q^{0{,}22}\, p^{0{,}139}$ (для $q = 10^4 \div 10^5$ *ккал/м² час* и $p = 1 \div 6$ *ата*). Р. Артым

70663. Влияние скорости течения на критические плотности теплового потока при кипении воды. Кутателадзе С. С., Боришанский В. М., Энергомашиностроение, 1957, № 2, 10

Экспериментально определено влияние скорости течения потока на 1-ю и 2-ю крит. плотности теплового потока q_1 и q_2 при кипении воды на графитовой поверхности нагревания. Опыты проводились при $P = 1$ *ата*. Установлено, что как q_1, так и q_2 возрастают с увеличением скорости движения. Р. Артым

70664. Исследование теплоотдачи при сушке тонких материалов. Баженов А. П., Тр. Моск. энерг. ин-та, 1956, вып. 28, 147—156

Экспериментально исследован теплообмен при сушке гладких тканей и тканей с большой ворсистостью. Опыты проводились на лабор. установке, с устойчивой циркуляцией потока воздуха стабильной т-ры. Т-ра поверхности измерялась с точностью до 0,1°, кол-во испаряемой влаги определялось на аналитич. весах. Опыты проделаны при $\mathrm{Re} = 15\,000 \div 75\,000$; получены критериальные ур-ния для определения коэф. теплоотдачи при сушке тканей. Показано, что при сушке тонкого материала каждой т-ре соответствует определенная скорость воздуха, превышение которой не оказывает заметного влияния на эффективность сушки. Значительное ускорение сушки и большой экономич. эффект достигаются при применении радиационно-конвективного теплообмена. Для полной гарантии от перегревания материала, особенно опасного при сушке тканей органич. происхождения, следует сушить ткань излучением только в период постоянной скорости сушки, а в период падающей скорости досушивать ее в конвективной части сушилки. Опыты по радиационной сушке в период постоянной скорости описываются ур-нием $\mathrm{Nu} = 0{,}9 \cdot \mathrm{Re}^{0{,}5} \cdot (T_с / T_м)^2 \cdot (T_{изл} / T_с)^{0{,}42}$, где $T_с$, $T_м$ и $T_{изл}$ — т-ры среды, ткани и излучателя. А. Ровинский

70665. Теплоотдача радиацией от пламени. Шерман (Heat transfer by radiation from flames. Sherman R. A.), Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № A-111, 1—16 (англ.)

Выполнены обширные работы по исследованию теплоотдачи радиацией от пламени, полученного при сжигании жидкого и газообразного топлива. Выполнены две серии исследований, одна из которых имела целью получение характеристик, необходимых для правильного проектирования и эксплуатации аналогичных промышленных печей, а другая — изучение процесса сжигания и теплоотдачи радиацией. Изучалось влияние следующих факторов: 1) различных сортов жидкого (нефтепродукты) и газообразного (коксовый газ чистый и с добавками пропана) топлива; 2) интенсивности тепловой нагрузки; 3) рода и кол-ва агентов, распыляющих топливо (воздух или водяной пар); 4) пяти различных конструкций горелок; 5) избытка воздуха; 6) т-ры воздуха и др. Кратко изложены результаты исследований и приведены опытные данные в виде графиков, отображающих влияние указанных выше факторов на интенсивность излучения по длине камеры сгорания. Ю. Петровский

70666. Средняя разность температур в одно-, двух- и трехходовых теплообменниках с перекрестным током. Стивенс, Фернандес, Вулф (Mean-temperature difference in one, two and three-pass crossflow heat exchangers. Stevens R. A., Fernandez J., Woolf J. R.), Trans. ASME, 1957, 79, № 2, 287—296. Discuss. 296—297 (англ.)

Дано решение задачи о вычислении средней разности т-р $(\Delta t)_m$ в теплообменниках при следующих предположениях: 1) общий коэф. теплопередачи (U) постоянен по всей теплообменной поверхности; 2) величина теплообменной поверхности для всех секций (ходов) одинакова; 3) не происходит изменения агрегатного состояния теплообменивающихся потоков; 4) теплоемкость жидкостей (C_p) остается постоянной; 5) условия стационарны. Рассмотрены процессы при условии перемешивания жидкости на входе в каждую из секций или при отсутствии его. Результаты представлены в виде 20 графиков, соответствующих различным условиям теплообмена и позволяющих определить поправочные коэф., на которые должна умножаться средняя разность т-р, вычисленная для процессов при противотоке или прямотоке.

Ю. Петровский

70667. К вопросу о новых теплоносителях. Робин В. А., Тр. Ленингр. ин-та киноинженеров, 1956, вып. 4, 206—211

Для смеси $AlCl_3$ и $AlBr_3$ приведены результаты эксперим. исследования термич. стойкости, коррозионной активности, теплоотдачи при кипении в условиях вынужденной и естественной конвекции при изменении тепловой нагрузки $7 \cdot 10^3$—$125 \cdot 10^3$ *ккал/м²час.* Даны физ. свойства смеси, а также схемы нагревания технологич. аппаратуры новым теплоносителем. Указаны его преимущества по сравнению с водяным паром и высококипящ. органич. теплоносителями. Р. А.

70668. Оназот 4. Купер (Onazote 4. Cooper A.), World Refrig., 1957, 8, № 2, 93—100 (англ.)

Приведены свойства нового материала для теплоизоляции холодильных камер, выпускаемого под названием оназот, отличающегося крайне низкой адсорбционной способностью по влаге, малой влагопроводностью и капиллярностью, а также незначительной проницаемостью для газов, в частности для CO_2, что очень важно для хранения фруктов и некоторых других продуктов. При применении оназота отпадает необходимость в покрытии изоляции слоем битума. А. Ровинский

70669. Вопросы техники сжигания нефтяных продуктов. Кюнерт (Verbrennungstechnische Fragen der Ölfeuerung und Bedeutung der Ergebnisse für die Praxis. Kühnert Fr.), Heiz., Lüft., Haustechn., 1957, 8, № 3, 67—69 (нем.)

Приводятся ур-ния и графики для определения конц-ий CO_2, O_2 и H_2O в дымовых газах, полученных при сжигании нефтяных продуктов. По этим графикам конц-ии определяются в зависимости от отношения содержания водорода к углероду в топливе. На каждом из графиков нанесен ряд кривых для различных коэф. избытка воздуха в пределах 1—3,5. Приводится ур-ние для определения потерь тепла вследствие неполноты сгорания и графич. зависимость между т-рой отходящих газов и потерями тепла с отходящими газами при различных коэф. избытка воздуха. Н. Баскина

70670. Охлаждение при массопередаче в ламинарном граничном слое с постоянными свойствами среды. Хартнетт, Эккерт (Mass-transfer cooling in a laminar boundary layer with constant fluid properties. Hartnett J. P., Eckert E. R. G.), Trans. ASME, 1957, 79, № 2, 247—254 (англ.)

Охлаждение пористых поверхностей при протекании сквозь поры потока газа или жидкости, воспринимающего выделяющееся тепло, применяется в реактивной технике и в газовых турбинах (охлаждение лопастей). Охлаждение с помощью жидкости более эффективно, так как происходит испарение ее с поверхности с отводом кол-ва тепла, соответствующего скрытой теплоте испарения. На основании данных, имеющихся в литературе, рассмотрен простейший случай охлаждения при движении сквозь поры того же газа, который движется вдоль охлаждаемой плоской поверхности с постоянной и меняющейся скоростями. Выводы распространены на более сложный случай, когда свойства охлаждающей среды и омывающего газа различны. Получены выражения, позволяющие рассчитать т-ру охлаждаемой поверхности при протекании сквозь поры газа и жидкости в условиях, когда скорость потока, омывающего эту поверхность, относительно невелика. При высоких скоростях в полученных выражениях термодинамич. т-ры заменяются т-рами адиабатически заторможенного потока. Ю. Петровский

70671. Температурные поля по обе стороны поверхности воды при испарении. Хёйслер (Über die Temperaturprofile beiderseits einer verdunstenden Wasseroberfläche. Häußler Werner), Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden, 1955—1956; 5, № 3, 435—450; Technik, 1957, 12, № 1, 3—6; № 2, 66—74 (нем.)

Исследовались температурное поле в слое воздуха над нагретой или охлажд. поверхностью воды и температурное поле прилегающего к ней слоя воды. Описаны эксперим. установка, спец. термометр сопротивления для измерения т-ры в тонких горизонтальных слоях и методика постановки опытов. Приведены результаты измерений и графики температурных полей для различных скоростей движения воздуха над поверхностью воды при разных т-рах. Выяснены причины отклонения эксперим. результатов предшествовавших исследований в области испарительного охлаждения от закона Льюиса. Рассмотрена практич. применимость введенных Киршбаумом линий постоянного адиабатич. состояния в i — d-диаграмме влажного воздуха. Э. Нигин

70672. Влияние снеговой шубы на характеристики холодильника для воздуха. Стоккер (How frost formation on coils affects refrigeration systems. Stoecker W. F.), Refrig. Engng, 1957, 65, № 2, 42—46 (англ.)

В начале образования снеговой шубы на ребристой поверхности происходит возрастание коэф. теплопередачи U на 5—6%; это объясняется увеличением поверхности теплопередачи и повышением скорости воздуха в пучке вследствие уменьшения проходного сечения. При дальнейшем нарастании снеговой шубы отмечается монотонное убывание U, что объясняется возрастающим термич. сопротивлением слоя снега, обладающего низкой теплопроводностью. Аэродинамич. сопротивление возрастает сначала медленно, а затем весьма интенсивно. В условиях эксплуатации выгоднее холодильники для воздуха из труб с меньшим числом ребер: при вымерзании влаги из воздуха они дают возможность работать с меньшими разностями т-р воздуха и хладагента, что увеличивает периоды между оттаиваниями снеговой шубы; аэродинамич. сопротивление пучков из таких трубок значительно ниже. Ю. Петровский

70673. Тепло- и массообмен в холодильнике для воздуха с поперечным током при наличии инея на охлаждающей поверхности. Принс (Wärme- und Stoffübertragung in einem querangeströmten, bereifenden Luftkühler. Prins L.), Kältetechnik, 1956, 8, № 6, 182—187 (нем.)

Экспериментально установлено весовое распределение слоя инея и изменение коэф. теплоотдачи по периметру пучка труб холодильника. Обнаружено, что тепловое сопротивление слоя инея через несколько часов после начала опыта достигает максимума и затем остается постоянным, как и коэф. теплопередачи. Полученные ранее теоретич. ур-ния (предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 21661) хорошо согласуются с опытными данными. Р. Артым

70674. Влияние загрязнений на работу фреоновых холодильных установок. Буши (ASRE research task force reports on contaminants. Bushey A. H.), Refrig. Engng, 1957, 65, № 2, 47—48, 78, 80, 82—84, 86, 88 (англ.)

Рассмотрены причины загрязнения холодильных установок, работающих на фреонах-12 и 22. Загрязнения обычно связаны с коррозией отдельных деталей холодильных установок под влиянием различных факторов (чрезмерного повышения т-ры вследствие ненормального режима работы компрессора, разложения масла, а также хладагента в присутствии влаги, разрушения электрич. изоляции в герметизированных системах). Сопоставлены физ.-хим. свойства и стабильность фреонов-12 и 22 и рассмотрены некоторые характерные особенности при использовании их в холодильных установках (взаимодействие с маслами, явление омеднения металлич. поверхностей), а также методы сушки в циркуляционной системе. Намечены

направления исследовательских работ в области компрессионных холодильных машин. Ю. Петровский

70675. Особенности регенеративного цикла фреоновой машины. Мельцер Л., Холодильная техника, 1957, № 1, 37—39

Фреоновые холодильные машины работают с циркуляцией масла в системе, вследствие чего при расчете регенеративного цикла следует учитывать влияние растворимости фреона в масле. С возрастанием конц-ии масла в масло-фреоновом р-ре т-ра кипения его повышается при неизменном давлении. Применение регенеративного теплообменника, в котором осуществляется переохлаждение жидкости за счет перегревания пара, идущего из испарителя, позволяет сохранить практически постоянной т-ру кипения с уменьшением интервала дегазации в испарителе, но без резкого уменьшения полезной холодопроизводительности фреона. Степень регенерации определяется конц-ией масла во фреоне перед регулирующим вентилем: даже при небольших конц-иях масла осуществимо полное переохлаждение жидкости до начальной т-ры кипения. При одинаковом переохлаждении жидкости т-ра пара, выходящего из регенератора, ниже, чем при работе на чистом хладагенте; при расчетном определении этой т-ры исходят из начальной конц-ии р-ра и допустимой высшей т-ры испарения. Регенерация положительно сказывается на рабочих характеристиках компрессора и величине теоретич. объемной холодопроизводительности. Ю. Петровский

70676. О теплопередаче и массопередаче в слоях неподвижного и псевдоожиженного катализаторов. Вакао (固定層. 流動層の傳熱. 物質移動について. 若尾法昭), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 1, 41—48 (японск.)

Обзор. Библ. 44 назв. Г. Фонарева

70677. Насадочная термодиффузионная колонна. Салливан, Раппел, Уиллингем (Packed thermal diffusion columns. Effect of changes in annular spacing and packing density. Sullivan Lloyd J., Ruppel Thomas C., Willingham Charles B.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 1, 110—113 (англ.)

Экспериментально исследовано разделение органич. жидкостей в термодиффузионной колонне, состоящей из наружной и внутренней трубы с кольцевым зазором (КЗ), заполненным стеклянной ватой. Ширина КЗ изменялась посредством применения внутренних труб различных диаметров. Т-ра наружной трубы поддерживалась при 100°, внутренней при 20°. Исследована смесь равных по объему кол-в *цис*- и *транс*-декагидронафталина. Установлено, что с уменьшением пористости стеклянной ваты в КЗ увеличивается термодиффузионное разделение и время установления стационарного состояния. Р. Артым

70678. К вопросу о расчете упругости паров сырого бензола. Гвоздев В. Л., Научн. тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1956, 27 (41), 215—227

Упругость паров сырого бензола предлагается определять по ур-нию: $P = P_0 \cdot l^{mt}$, где P — упругость паров сырого бензола, *мм* рт. ст.; $P_0 = 23$ *мм* рт. ст.; $m = 0{,}0564 - 0{,}0002127\ t$ (t — т-ра). Ур-ние получено для следующего состава (в %): бензола ~ 70, толуола $\sim 16{,}2$, ксилолов $\sim 2{,}0$ и справедливо в интервале т-р $0 \div 40°$. Р. Артым

70679. Исследование процесса дистилляции с водяным паром. Сийрде Э. К., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1957, А, № 84, 63 стр., илл.

Рассмотрено влияние кинетич. параметров на процесс перегонки с водяным паром. Установлено влияние на коэф. насыщения φ и на коэф. массопередачи K безразмерных кинетич. параметров (числа Фруда, критерия состава $G_a M_a / C_\beta M_\beta$ и геометрич. симплексов). Рассмотрены гидродинамич. режимы, возникающие при барботаже пара через слой перегоняемой жидкости. Г. Фонарева

70680. Усреднение скоростей массопередачи. Тур (Averaging of mass transfer rates. Toor H. L.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 4, 578, 9D—10D (англ.)

Выводятся ур-ния, определяющие среднюю скорость абсорбции, отнесенную к единице поверхности, для случаев постоянных и переменных смоченного периметра и скорости движения жидкости в трубке со смоченными стенками. Для усреднения скорости абсорбции в насадочных колоннах используется понятие «время обновления поверхности», связь которого с временем контакта выражается функцией распределения. Во всех случаях принимается, что скорость абсорбции пропорциональна коэф. диффузии в степени 0,5. В. Коган

70681. Влияние перемешивания на кинетику поглощения углекислого газа растворами едкого кали. Кишиневский М. Х., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 2, 185—194

Поглощение CO_2 производилось в стальном цилиндрич. сосуде емк. 0,5 *л* с пропеллерной мешалкой, который помещался в водяной термостат, обеспечивающий постоянство т-ры в пределах $\pm 0{,}1°$. Установленный в сосуде диффузор препятствовал образованию воронки при вращении мешалки. Скорость абсорбции q определялась по уменьшению давления, которое измерялось водяным U-образным манометром. Число оборотов мешалки $n = 200$, 450, 850 и 1400 об/мин. Опытные данные представлены графически в виде зависимости q от конц-ии р-ра KOH и парц. давления (P) CO_2 при $n = \text{const}$. Из анализа опытных данных следует, что в условиях низкой турбулентности жидкой фазы влияние P на кинетику процесса значительно меньше, чем в условиях высокой турбулентности: при слабом перемешивании жидкой фазы увеличение конц-ии CO_2 в газе не приводит к значительной интенсификации процесса; главным кинетич. фактором является конц-ия абсорбента. В условиях высокой турбулентности жидкой фазы наиболее существенное влияние оказывает величина P: значения q пропорциональны P при всех конц-иях абсорбента, что полностью соответствует теоретич. выводам. Ю. Петровский

70682. Испытание низкотемпературной абсорбционной установки производительностью 100 тыс. *ккал/час*. Данилов Р., Холодильная техника, 1957, № 1, 10—15

Приведены схема абсорбционной установки с номинальной холодопроизводительностью $Q=100$ тыс. *ккал/час* при т-ре испарения $t_{исп} = -35°$ и технич. данные об основных аппаратах установки. При испытании опытного агрегата получена $Q = 90 \div 125$ тыс. *ккал/час* при т-ре конденсации 33,5° и $t_{исп}$ от -28 до $-34°$. Холодопроизводительность в сильной степени зависит от кратности циркуляции р-ра n: при изменении n от 11,3 до 15,4 Q изменялась от 125 до 90 тыс. *ккал/час*. Коэф. теплопередачи k отдельных аппаратов установки составлял: в кожухотрубном генераторе затопленного типа $k = 550$ *ккал/м² час град*, абсорбере (при скорости воды 0,65 *м/сек*) $k = 270$ *ккал/м² час град* и в теплообменнике (при скорости слабого р-ра 0,65—0,72 *м/сек* и скорости крепкого р-ра 0,25—0,27 *м/сек*) $k = 700 \div 850$ *ккал/м²час град*. А. Ровинский

70683. Применение трубки Вентури для удаления газов из жидкостей. Райт, Оликкер (Cavitating venturi degassifies liquids. Wright B. S., Olicker S. D.), Chem. Engng, 1956, 63, № 12, 220, 222 (англ.)

Предложено использовать трубку Вентури (ТВ) для удаления из сравнительно небольших объемов жидко-

стей растворенных в них газов. При работе ТВ в режиме кавитации в ее суженной зоне происходит расслоение струи жидкости на жидкое ядро и охватывающий ядро кольцевой слой, состоящий из паров и газов. Эти пары и газы могут быть удалены из ТВ при помощи их отсасывания под вакуумом через отводящую трубку, установленную в суженной зоне ТВ. Для того чтобы ТВ работала в режиме кавитации необходимо, чтобы между диаметром ТВ и параметрами, характеризующими поток жидкости и ее свойства, имело место соотношение: $D = 0{,}413\ W^{1/2} / [(P - P_v)\rho]^{1/4}$, где D — диаметр горловины ТВ в футах; W — расход жидкости в фунт/сек; P — давление на входе в ТВ в фунт/кв. фут; P_v — давление паров жидкости в фунт/кв.фут; и ρ — уд. вес жидкости в фунт/куб. фут. В. Реутский

70684. Очистка газов от органических сернистых соединений активированными глинами месторождений Грузинской ССР. Саришвили И. Г., Зельвенский Я. Д., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1956, вып. 5, 239—248

Экспериментально исследовалась применимость суббентонитовых глин — асканглина (А) и гумбрина (Г) в качестве адсорбентов для очистки промышленных газов от основных органич. сернистых соединений — тиофена (**I**) и сероуглерода (**II**). Опыты проводились с природным Г, а также с несколькими сортами А и Г, активированными минер. к-тами; приведены основные св-ва примененных адсорбентов. Емкость (статич. активность) А и Г определена при 20° в интервале кон-ций I от 50 до 200 *мг/м*³ и II — от 200 до 700 *мг/м*³, которые охватывают возможные конц-ии этих в-в в промышленных газах. Найдено, что изотермы адсорбции могут быть описаны ур-ниями Фрейндлиха и Лэнгмюра; приведены значения всех констант этих ур-ний. Теплоты адсорбции активированными сорбентами составляют: в среднем для **I** 4560 *ккал/г-моль* и для **II** 2970 *ккал/г-моль*. Проделаны опыты с увлажненными газами (40, 60 и 80% относительной влажности) и обнаружено значительное уменьшение адсорбционной емкости глин. Динамика адсорбции изучалась при различных скоростях газа (18—106 *мм/сек*) и конц-иях I и II в очищаемом газе при высоте слоя сорбента от 10 до 40 *мм*. Найдено, что для этих адсорбентов характерна одинаковая зависимость степени насыщения от скорости газа, т. е. кинетика адсорбции не зависит от свойств адсорбента и определяется внешней диффузией. Исследовались условия регенерации отработанных адсорбентов нагретым воздухом и найдено, что при т-ре 100—150° и скорости воздуха 53 *мм/сек* обеспечивается полное отделение адсорбированных в-в. А. Ровинский

70685. Способы проведения ионообмена. Часть III. Расчеты на теоретической основе. Беккер-Бост (Verfahrenstechnik des Ionenaustausches. III. Teil: Projektierung auf theoretischer Grundlage. Becker-Boost Erich H.), Chem. Ingr-Techn., 1956, 28, № 8-9, 532—542 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведенные в II части (РЖХим, 1957, 25528) дифференциальные ур-ния и критериальные зависимости статики и кинетики ионообмена использованы для расчетов ионообменных процессов; проведено сравнение различных методов расчета. Дан анализ величин, влияющих на скорость ионообмена (в частности, эквивалентной высоты теоретич. тарелки) и позволяющих определить высоту слоя ионообменных материалов и конц-ию р-ров на выходе из ионообменника. Даны ур-ния для расчета степени использования слоя ионообменного материала (отношение фактич. ионообменной способности к максимально возможной). Описаны расчеты ионообменников для устранения жесткости воды и натрий-водородного обмена. В. Реутский

70686. Уравнения кинетики реакций в реакторах. Блэк, Райт, Коулл (Correlating kinetic data in reactors. Black J. H., Wright J. H., Coull James), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 4, 572—573 (англ.)

Изучены каталитич. гомог. и гетерог. р-ции дробного порядка, протекающие с изменением объема. Выведены дифференциальные и интегральные ур-ния для определения высоты слоя неподвижного катализатора. Эксперим. исследования каталитич. дегидратации третичного бутанола (порядок р-ции 0,615) показали, что в широком диапазоне т-р и объемных скоростей опытные данные находятся в хорошем соответствии с теоретическими. Б. Сумм

70687. Расчет изменений состава продукта, циркулирующего в реакторе непрерывного действия с высокой степенью рециркуляции. Зелинский, Якубович (Obliczanie zmian składu produktu krążącego w reaktorze pracującym w sposób ciągły z wysoką recyrkulacją. Zieliński A. Zb., Jakubowicz A.), Przem. chem., 1956, 12, № 11, 637—639 (польск.; рез. русск., англ.)

В реакторе, работающем с высокой степенью рециркуляции жидкости или газа, изменение конц-ии продукта р-ции V вызывает изменение конц-ии этого же компонента как в реакционной массе W, так и в приемнике Z. Описывается метод расчета для определения W/Z, V/Z и V/W в зависимости от соотношения X между выводимым излишком реагента и объемом реактора. Приведены график и таблица числовых величин, облегчающих расчет. Даны 2 примера расчета р-ций при получении четыреххлористого этана. Ю. Скорецкий

70688. Исследование вынужденной конвекции при выделении теплоты реакции в пограничном слое. Рибо, Валантен (Étude de la convection forcée de la chaleur, avec libération d'énergie calorifique par réaction chimique dans la couche limite. Ribaud Gustave, Valentin Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, 243, № 5, 463—466 (франц.)

Исследовано распределение т-р и конц-ий в пограничном слое газа, движущегося вдоль нагретой горизонтальной платиновой пластины со скоростью 7 *м/сек*, на расстоянии 30 *мм* от лобовой поверхности. Опыты проводились со смесями воздуха (В) и водорода (H_2) (с начальными конц-иями $C_0 = 4{,}7$ и 2,9% H_2) и с чистым В; в опытах со смесями происходило хим. взаимодействие H_2 с кислородом, содержащимся в В, что сопровождалось выделением теплоты р-ции. Установлено, что характер процесса зависит от т-ры поверхности ($t_п$): при $t_п = 960°$ сжигание H_2 уже полностью заканчивается на расстоянии 1 *мм* от поверхности, т. е. оно целиком происходит в газовой фазе, а кривая $t = f(y)$ существенно отличается от аналогичной кривой для чистого В вследствие выделения теплоты р-ции; при $t_п = 480°$ происходит диффузия H_2 к поверхности и взаимодействие его с кислородом на самой поверхности; зависимость $t = f(y)$ такая же, как и для чистого В. При $t_п = 700°$ наблюдается промежуточный процесс, в котором сжигание H_2 в газовой фазе идет значительно менее интенсивно, чем при $t_п = 960°$. Здесь: t — т-ра, измеренная на расстоянии y в поперечном направлении к пограничному слою. Ю. Петровский

70689. Проектирование реактора для осуществления каталитических реакций. Части I, II. Корриган, Милс (Reactor design for catalytic reactions.— I, II. Corrigan T. E., Mills W. C.), Chem. Engng, 1956, 63, № 4, 197—202; № 5, 203—206 (англ.)

Изложены вопросы, связанные с проектированием реакторов, предназначенных для проведения катали-

тич. р-ций в паровой фазе. Отмечены преимущества реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора перед реакторами с неподвижным слоем и приведены схемы различных типов реакторов. Рассмотрены способы преодоления трудностей, связанных с использованием реактора с псевдоожиженным слоем катализатора (определение опытным путем на полузаводской установке минимально допустимого поперечного сечения трубок с катализатором и установка в основании трубок диафрагм для стабилизации режима работы реактора). В. Реутский

70690. О физических закономерностях при ударном дроблении, воздушной сепарации и движении потоков воздушно-пылевой смеси и техническое применение этих закономерностей. Румпф (Über physikalische Gesetzmäßigkeiten bei der Schlagzerkleinerung, der Windsichtung und der Strömung von Staubluftgemischen und ihre Anwendung zur Entwicklung technischer Geräte. Rumpf H.), Dechema Monogr., 1955, **24**, № 283—292, 58—104 (нем.)

Рассматриваются возможности усовершенствования дезинтегратора (Д) с целью увеличения тонины помола и устранения забивки его размалываемым продуктом. Приводится ур-ние, отражающее закономерности ударного дробления, выведенное с применением теории подобия и анализа размерностей: $\sigma_{\text{макс}}^{n+1}/E^n = \text{const}\ \varrho V^2$, где $\sigma_{\text{макс}}$ — максим. напряжение, возникающее в соударяющихся телах; E — модуль упругости; ϱ — плотность материала; V — скорость кусков при соударении; n — величина, зависящая от формы куска; для шара $n = 2/3$. Ур-ние применимо только для грубого дробления, проводимого при скоростях 20—40 *м/сек*. Приведены кривые распределения скоростей в потоке воздушно-пылевой смеси для прямого и изогнутого участков канала, а также для слоя, прилегающего к стенке канала. Рассмотрена схема и дано описание конструкции Д, предназначенного для размола нетермостойких и налипающих продуктов. Размольное пространство окружено так называемой расширительной камерой, снабженной отклоняющим устройством. Здесь поток частиц, выходящих из размольного пространства со скоростью 100 *м/сек*, уменьшает свою скорость до 5 *м/сек*, при этом происходит охлаждение и интенсивное выпадение из потока твердых частиц. Излагаются теоретич. основы сепарации. Рассмотрен процесс движения частиц различной формы в воздушном потоке под действием силы тяжести и центробежной силы. Приведено решение ур-ния Навье — Стокса для чистого воздушного потока применительно к спиралеобразным каналам различной кривизны, и сделаны попытки распространить полученные результаты на случай движения воздушно-пылевой смеси. Дана схема и описание спирального пылеотделителя с вращающимися стенками, позволяющего отделять частицы до 2 μ при производительности 100 *кг/час* по твердому продукту. Отделители этого типа выпускаются также с производительностью в 2000 и 5000 *кг/час* и соответственно для наименьшего диаметра отделяемых частиц 10 и 50 μ. Для спец. целей (переработка больших кол-в продукта, объединение сепарации с помолом) применяют циркуляционный пылеотделитель, состоящий из спирального сепаратора с вращающимися стенками, высокопроизводительного циклона для отделения тонкого продукта и вентилятора. Приводится схема и описывается принцип действия сепаратора для разделения в-в, обнаруживающих склонность к налипанию, а также спиральной струйной мельницы и размольной установки со спиральной струйной мельницей и спиральным сепаратором. Кратко описывается охлаждаемая мельница, предназначенная для размола методом ударного действия нетермостойких в-в. Максим. повышение т-ры при измельчении составляет 17°. Мельница снабжена спец. устройством для продувки воздухом размольного пространства. На ней удается произвести размол полиэтилена до размера частиц 0,5—1 *мм*. Н. Баскина

70691. Определение характеристик измельченного материала. Гебелейн (Beiträge zum Problem der Kornverteilungen. Gebelein Hans), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 12, 773—782 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрено применение графич. метода для определения различных характеристик измельченных материалов и их изменения в зависимости от диаметра частиц. Сущность метода состоит в том, что для определения различных характеристик данные ситового анализа наносятся на диаграмму, в которой координатами служат значения интеграла вероятности и логарифмы диаметра частицы; полученные при этом зависимости выражаются прямыми. Подробно описаны преимущества данного метода по сравнению с методом, предложенным Розиным, Рамлером и Шперлингом. В. Реутский

70692. Прибор для измерения удельной поверхности деформирующихся материалов. Фридрих (Gerät zur Messung der spezifischen Oberfläche empfindlicher Güter. Friedrich W.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 2, 104—107 (нем.; рез. англ., франц.)

Описывается прибор для быстрого определения уд. поверхности тонкоизмельченных материалов, легко деформирующихся и не допускающих спрессовывания (пластмассы, уголь). С помощью дифференциального манометра измеряется сопротивление столбика стандартной высоты насыпанного продукта. В приборе измеренное сопротивление фиксируется как время прохождения (T) мениска жидкости между двумя отметками. Уд. поверхность (O) определяется по ф-ле $O = C\sqrt{T}$ *см²/г*, где C — константа прибора. Дается график для определения константы прибора в зависимости от высоты слоя продукта в измерительном цилиндре прибора для различных уд. весов продукта (от 1,2 до 1,6). Прибор предназначен для контроля тонины помола на размольных установках и может быть использован для определений при диаметре частиц $\leqslant$ 0,5 *мм* и уд. внешней поверхности продуктов $>$ 500 *см²/г*. Н. Баскина

70693. Разгрузочные устройства для бункеров, снабженные электромагнитными вибраторами. Таубман (Austragsorgane und Austragshilfen für Bunker unter besonderer Berücksichtigung elektromagnetischer Vibratoren. Taubman Harro), Chem.-Ingr-Technik, 1956, **28**, № 4, 250—257 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматривается процесс движения сыпучих материалов в бункерах. Приводятся ур-ния для расчета давления, оказываемого материалом на вертикальные и наклонные стенки бункеров. Дается обзор различных типов транспортных устройств, применяемых для разгрузки бункеров: шнековый, ленточный, пластинчатый, цепной и качающийся транспортеры. Описываются конструкции и указываются области применения различных питателей. Излагается метод расчета качающегося питателя с электромагнитным вибратором. Рассматриваются различные типы вспомогательных устройств, предотвращающих забивание бункера. Н. Баскина

70694 Д. Баланс энергии и расчет водоструйных аппаратов. Кирилловский Ю. Л. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. высш. техн. уч-ще им. Баумана, М., 1957

70695 Д. Исследование процесса хемосорбции CO_2 растворами NaOH и KOH в насадочных колоннах. Слободяник И. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Менделеева, М., 1957

70696 П. Центрифуга непрерывного действия. Буавине (Method and apparatus for continuous centrifugal separation. Boivinet Jean H.) [Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais Froges et Camargue]. Канад. пат. 510327, 22.02.55

Центрифуга непрерывного действия для выделения твердых частиц из суспензий состоит из ротора (Р) и радиально расположенных вокруг него полых конусов, обращенных вершинами в сторону, противоположную оси вращения Р. Поступающая суспензия по каналам Р подается внутрь конусов, где происходит отделение твердых частиц, которые, скапливаясь в их вершинах, непрерывно удаляются потоком вспомогательной жидкости; во избежание смешения с суспензией эта жидкость подается непосредственно в вершину каждого конуса. Суспензия твердых частиц во вспомогательной жидкости непрерывно отводится по радиально направленным трубам, соединяющим вершину каждого конуса с отводящим каналом в Р. Жидкость из внутреннего пространства каждого конуса также отводится через соответствующие каналы. В. Реутский

70697 П. Электрофильтр (Electrofiltre) [Metallgesellschaft A.-G.]. Франц. пат. 1110172, 7.02.56

У современных вертикальных пластинчатых электрофильтров для очистки от пыли газов, содержащих SO_2, кожуха аппаратов изготовляются из листовой стали, покрытой снаружи термоизоляцией для защиты от потерь тепла и предотвращения конденсации влаги. На практике, несмотря на эту изоляцию, на внутренних стенках кожуха и соседних с ними осадительных электродах происходит коррозия стали. Для устранения этого недостатка в работе электрофильтра предлагается применять осадительные электроды, непосредственно примыкающие к стенкам кожуха электрофильтра и изготовленные в виде сетки или решетки. Это дает возможность горячему газу проходить через осадительный электрод в стенке кожуха, предохраняя последнюю от охлаждения и сопутствующей конденсации. Ю. Скорецкий

70698 П. Метод разделения по удельному весу. Раковский (Method of gravity separation. Rakowsky Victor). Пат. США 2726763, 13.12.55

Непрерывный процесс разделения смесей твердых частиц с различным уд. весом состоит в том, что разделяемую суспензию пропускают через гидроциклон, описанный ранее (см. РЖХим, 1956, 73839), где происходит разделение частиц на тяжелую и легкую фракции. Каждая из полученных фракций в отдельности подвергается промывке. Воды, собранные в результате промывок и представляющие собой разбавленные суспензии, вновь возвращаются в цикл, при этом воды от каждой фракции предварительно подвергаются очистке в аппарате, описанном ранее (см. РЖХим, 1957, 21699). В. Реутский

70699 П. Электростатическое сепарационное устройство для мелких порошков. Канан (微粉の電氣的選別裝置. 金谷一秀), Японск. пат. 2603, 14.05.54

Порошок, состоящий из смеси частиц различного размера, поступает на правую половину верхней части бесконечной ленты. Эта часть ленты движется между двумя электродами, находящимися выше и ниже ее. В направлении, перпендикулярном движению ленты над порошком, передвигаются диэлектрики цилиндрич. формы (эбонит или бакелит). Вследствие электролизации диэлектриков наиболее мелкие частицы порошка притягиваются к ним и переносятся с правой половины ленты на левую. Полученные 2 фракции порошка поступают с ленты в бункер, разделенный на 2 части перегородкой. М. Гусев

70700 П. Приспособление для смешения жидких, пастообразных, порошкообразных, зернистых или волокнистых материалов. Вейданц (Vorrichtung zum Mischen von flüssigen, breiigen, pulverförmigen, kornigen oder faserförmigen Gütern. Weydanz Wilhelm) [Penicillin-Ges. Dauelsberg & Co.]. Пат. ФРГ 937705, 12.01.56

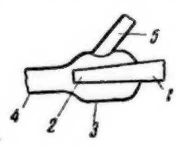
Приспособление представляет собой вращающийся сосуд в форме трехгранной пирамиды или тетраэдра со скругленными углами и краями. Ось вращения проходит через центр тяжести сосуда и направлена параллельно одной из его сторон. Такое положение оси вращения способствует наилучшему перемешиванию материала. На пути движения сосуда размещают качающиеся в виде маятников тела, о которые сосуд ударяется при своем движении. Сотрясение, возникающее при ударах, также способствует перемешиванию материала. Внутренняя поверхность сосуда покрыта слоем в-ва, препятствующего налипанию продукта на стенки. Н. Баскина

70701 П. Устройство для ввода твердых материалов в жидкость, протекающую по трубе. Пиккард (Means for the addition of solids to liquids flowing in pipes. Pickard Joseph A.) [The Metafiltration Co. Ltd.]. Канад. пат. 513317, 31.05.55

Описано устройство для ввода нерастворимых измельченных твердых материалов (ТМ) в поток жидкости. На горизонтальном трубопроводе установлен тройник, в вертикальном колене которого, служащем для присоединения к питательному бункеру, имеется кран с шаровым запирающим приспособлением. Под краном в тройнике расположена вертикальная поперечная перегородка, обеспечивающая изменение направления потока жидкости и ее турбулизацию в месте ввода ТМ. Устройство предназначено для работы на ТМ с уд. весом меньше, чем у жидкости. Б. Сумм

70702 П. Метод перемешивания ионообменного слоя в колонке. Киёмидзу (イオン交換裝置に於けるイオン交換層の混合法. 清水博), Японск. пат. 8014, 7.12.54

Обрабатываемая жидкость по трубопроводу 1 через сопло 2 поступает в расширенную часть 3 трубопровода 4, из которого она затем направляется в нижнюю часть колонны, заполненной ионообменным материалом. При выходе из 2 жидкость увлекает воздух, поступающий в 3 по трубопроводу 5. Смесь жидкости и воздуха обеспечивает хорошее перемешивание ионообменного материала. М. Гусев



70703 П. Выпарной аппарат, нагреваемый отработанными газами. Сасакура (廢氣熱を利用する蒸化器. 笹倉鋭五郎) 株式會社笹倉機械製作所, Кабусики кайся сасакура кикай сэйдзосё]. Японск. пат. 5611, 13.08.55

Аппарат предназначен для выпаривания морской воды и нагревается выхлопными газами двигателя внутреннего сгорания. Аппарат снабжен наклонными трубками, в которых происходит циркуляция выпари-

ваемой жидкости, дополнительным электронагревающим устройством, сепаратором, регулятором уровня жидкости и соответствующей арматурой.

М. Гусев

70704 П. **Многокорпусная выпарная установка, работающая под вакуумом.** С у м и я (多重効用眞空蒸發裝置. 隅谷信三), Японск. пат. 7461, 15.11.54

Предложено увеличить высоту трубок кипятильника второго корпуса и соответственно уменьшить их кол-во, что приводит к увеличению скорости движения жидкости в трубках, возрастанию коэф. теплопередачи и улучшению распределения полезной разности т-р между корпусами (см. японск. пат. 651, 1951).

М. Гусев

70705 П. **Метод контактирования с газами и перемещения катализатора в виде мелких шариков.** К а с с е л (Method for contacting and transporting subdivided contacting material. K a s s e l L o u i s S.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2726995, 13.12.55

Предложен метод непрерывной конверсии газообразных органич. в-в, в частности углеводородов, в слое движущегося катализатора (К) в виде мелких шариков. Описываемая установка состоит из расположенных один над другим сепараторов, регенератора и реактора (Р). В вертикальный трубопровод, соединяющий Р и регенератор, подается пар или горячий инертный газ, нагревающий К до т-ры р-ции. К ссыпается в Р, в верхнюю часть которого вводится обрабатываемый газ. Продукты р-ции в нижней части Р отделяются от К. Сепарация осуществляется с помощью ряда горизонтальных труб, объединенных в коллектор. В нижней части труб имеются отверстия, прикрытые козырьками, препятствующими попаданию твердых частиц К. Отработанный К ссыпается из Р в пневмотранспортную трубу, в которую концентрично введен коллектор продуктов р-ции. Благодаря такой системе смешивание газового потока с К в начале пневмотранспортной линии происходит без завихрений, чем значительно снижается истираемость К. Если пневмотранспорт осуществляется частью газов, образующихся при конверсии, то излишек газов отводится из коллектора через регулирующий клапан. Для употребляемого при крекинге К, состоящего из SiO_2 с примесью окислов ZnO, MgO, Al_2O_3, рекомендуемый размер шариков 2—5 *мм*. Окончательная сепарация и регенерация К производятся обычными методами.

Б. Сумм

70706 П. **Загрузочное устройство.** К а р т е р (Filling machine. C a r t e r C l a r e n c e F.). Пат. США 2720375, 11.10.55

Описано устройство для весового дозирования и загрузки пылевидных материалов в контейнеры. Загрузочное устройство состоит из последовательно установленных одна над другой воронок, находящихся на весах. Материал из первой воронки засасывается в следующую воронку под небольшим вакуумом в избыточном кол-ве. Затем под несколько повышенным вакуумом перемещается в следующую воронку, где избыток материала удаляется. Поступая в последнюю воронку, работающую под еще более повышенным вакуумом, материал подвергается контрольному взвешиванию и затем засыпается в контейнер.

В. Реутский

См. также: Гидродинамич. процессы: очистка коксового газа активированным углем 69682; очистка газа от CO_2 водой 69683; фильтрация масел 69768. Тепловые процессы: теплообмен в слое кокса 69654. Механич. процессы: перемешивание в жидкой фазе 70406. Процессы массопередачи: безнасадочная колонна для перегонки фенолов 69781; разгонка азеотропных смесей 69784; экстрактивная дистилляция 69786. Прочие вопросы: трубопроводы из пластмасс 70103.

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

70707. **Автоматизация в химической промышленности.** Л и н ф о р д (Automation techniques in the chemical industry. L i n f o r d A.), Chem. Age, 1957, 77, № 1973, 755—756 (англ.)

При современном состоянии автоматизации хим. пром-сти управление процессом ведется с центрального щита управления, помещенного в спец. помещение отдельно от хим. аппаратуры. Основным экономич. эффектом автоматизации является улучшение качества продукции и повышение производительности. Уменьшение обслуживающего персонала дает ничтожную экономию. Современная измерительная и регулирующая аппаратура строится по агрегатному принципу, позволяющему подбирать наивыгоднейшую для данного случая комбинацию. Обычно применяют датчики, которые помещаются около контролируемой точки и преобразуют сигнал измерения в давление сжатого воздуха (0,2—1 *кГ/см*²). Вторичные приборы одинаковы для всех измеряемых параметров, что позволяет уменьшить кол-во запасных элементов и упрощает эксплуатацию приборов и регуляторов. В последнее время начинают применять электронную систему передачи сигнала, позволяющую автоматич. запись всех параметров на одном листе и дающую возможность значительного удлинения линий связи между точкой измерения и щитом.

И. Ихлов

70708. **Стоимость систем пневматического регулирования.** Т о м а с (Cost of pneumatic control systems. T h o m a s E. I.), Instrum. and Automat., 1957, 30, № 3, 464—469 (англ.)

Приводится подробная смета стоимости монтажа приборов, регуляторов и вспомогательного оборудования систем пневматич. регулирования и управления. Показывается влияние выбора материала пневматич. линий и размеров вторичных приборов на общую стоимость установки. Наиболее дешевым является установка малогабаритных вторичных приборов со слепыми датчиками и пластмассовыми линиями в виде «кабелей». При этом стоимость щитовой комнаты сокращается в 3 раза, каркаса щита — в 4 раза, вырезки панелей — в 3,3 раза, монтажа — в 1,7 раза, магистрали сжатого воздуха — в 4,7 раза, соединительных линий в 2,5 раза по сравнению с применением приборов нормального размера и металлич. линий.

И. Ихлов

70709. **Применение изотопов в химической промышленности.** Б у р к (Zastosowanie izotopów w przemyśle chemicznym. B u r k H.), Chemik, 1956, 9, № 12, 359—360 (польск.)

Обзор приборов для измерения давления, расхода, уровня жидкости и др., основанных на использовании радиоактивных изотопов.

Ю. Скорецкий

70710. **Указатели уровня жидкости.**— (Les indicateurs de niveau de liquides.—), Mesures et contrôle industr., 1957, 22, № 237, 149—152 (франц.)

Даны краткие описания и сравнительная оценка различных типов уровнемеров. Предельные расстояния между датчиком и указателем: 500 *м* — для пневматич., 20—30 *м* — для механич. и до 10 *км* — для электрических.

С. Щедровицкий

70711. **Электронные указатели и регуляторы уровня.** Т о м а с, У а й а т т (Electronic level control and

indication. Thomas V., Wyatt J.), Instrum. Practice, 1957, **11**, № 4, 361—366 (англ.)

Фирма Fielden Electronics Ltd. выпустила новые приборы для контроля и регулирования уровня жидкостей и сыпучих материалов. 2-позиционный регулятор (сигнализатор) уровня типа «Тектор» работает с емкостным датчиком по принципу изменения анодного тока ВЧ-генератора под действием изменения емкости датчика при изменении уровня. Так как не требуется непосредственного контакта электродов датчика с измеряемой средой, эти электроды могут быть покрыты защитным коррозионностойким покрытием. Прибор типа «Телстор» работает по такому же принципу и предназначен для непрерывного указания уровня. На вторичном приборе имеются предельные контакты для сигнализации миним. и максим. значений уровня. Прибор типа «Акватрол» является обычным электродным индикатором уровня и предназначен для 2-позиционного регулирования и сигнализации предельных значений уровня жидкости. Показаны примеры применения вышеуказанных приборов в различных областях пром-сти.

И. Ихлов

70712 **«Почти автоматический» испытатель счетчиков. Ричардсон** («Almost automatic» meter tester. Richardson David B.), Amer. Gas J., 1957, **184**, № 2, 22 (англ.)

Сообщение о стенде для быстрой проверки счетчиков-расходомеров.

И. Ихлов

70713. **Ротаметры. Фельш** (Rotametry. Felsz Jerzy), Pomiary, automat., kontrola, 1956, **2**, № 11, 419—422 (польск.)

Приведена общая характеристика ротаметров (Р), содержащая 15 основных требований к их устройству и правильному функционированию. Даны теоретич. основы работы Р, ф-лы расчета и график калибровки Р для жидкостей различной кинематич. вязкости и уд. веса. Рассмотрены конструктивные отличия наиболее распространенных Р: лабор. переносных; промышленных стеклянных и металлич.; дистанционных; байпасных, работающих совместно с измерительным сужением; судовых, рассчитанных на работу в условиях толчков и вибраций.

Ю. Скорецкий

70714. **Измерение расхода жидких удобрений. Манкин** (Liquid fertilizer measurement. Mankin Paul), Farm Chemicals, 1957, **120**, № 1, 46—49 (англ.)

Измерение расхода жидких удобрений желательно производить объемными расходомерами. Приводятся описание принципа действия некоторых объемных расходомеров и рекомендации по их выбору, установке и эксплуатации.

И. Ихлов

70715. **Оптическое измерение температуры. Герстнер** (Optische Temperaturmessung. Gerstner Richard), Giesserei-Nachr., 1957, **4**, № 1, 9, 11, 13—14 (нем.)

Сравнение методов измерения т-ры при помощи пирометров полного излучения, частичного излучения и цветовых. Наименьшей погрешностью обладают последние, хотя они более сложны в изготовлении и обслуживании.

И. Ихлов

70716. **Регулятор температуры для печей с платиновой обмоткой. Ньюман** (An economical resistance-type controller for platinum-wound furnaces. Newman R. J.), Platinum Metals Rev., 1957, **1**, № 2, 58—61 (англ.)

Разработан регулятор т-ры, в котором в качестве чувствительного элемента используется Pt-обмотка печи. Для этой цели последовательно с обмоткой печи включается трансформатор тока. Выпрямленный ток с этого трансформатора сравнивается с выпрямленным током непосредственно из сети и разность этих токов управляет чувствительным реле, контакты которого размыкают ток питания печи при равенстве этих обоих токов. Таким образом т-ра в печи достигает заданного значения, после чего начинает падать. Реле времени, состоящее из неоновой лампы и конденсатора, периодически производит через вторую обмотку реле включение тока, чем поддерживается постоянство т-ры печи с точностью до 2° при т-ре 1500° и с большей точностью при меньших т-рах. На работу регулятора влияют: 1) изменение напряжения питающей сети (1° на 1 *в*); 2) изменение формы кривой питающего тока; 3) старение печи (испарение проволоки обмотки; 1° за 500 час. работы печи). Кроме того, рекомендуется подбирать выпрямители с одинаковой характеристикой во времени. В схеме предусмотрено устройство для ограничения скорости нагрева печи во избежание теплового удара. И. Ихлов

70717. **Двойной регистрирующий мост для измерения относительной влажности. Шёмецлер** (Registrierende Doppelmeßbrücke zum Messen der relativen Feuchtigkeit. Schömezler Gustav), Elektronik, 1957, **6**, № 5, 141—142 (нем.)

Для измерения относительной влажности воздуха разработан прибор, в котором абс. влажность измеряется чувствительным элементом, состоящим из металлич. цилиндра, покрытого стеклянной пряжей, пропитанной р-ром LiCl, и обмотанного двумя проволоками из Ag. Эти проволоки присоединены к источнику переменного тока, в результате чего через р-р проходит ток, испаряющий из него воду, которую р-р абсорбирует из проходящего около него исследуемого воздуха. При этом устанавливается равновесное состояние между влажностью воздуха и т-рой р-ра, которая измеряется термометром сопротивления, включенным в плечо неравновесного моста переменного тока. В другое плечо этого же моста включен другой термометр сопротивления, который измеряет т-ру воздуха. В другой мост, питаемый от того же источника, включен еще один термометр сопротивления, который также измеряет т-ру воздуха. Напряжение измерительной диагонали первого моста и часть напряжения второго моста подаются на реохорд электронного компенсатора, где сравниваются с напряжением от делителя, связанного с этим реохордом. В результате положение реохорда и связанного с ним пера регистратора соответствует относительной влажности воздуха. Точность прибора соответствует 1° точки росы. Время прохождения пером диаграммы 1 сек.

И. Ихлов

70718. **Упрощенный регулятор влажности газа. Ханна** (A simplified dew point controller. Hanna Ralph), Industr. Heat., 1956, **23**, № 12, 2585—2586, 2588 (англ.)

Фирма Surface Combustion Corp. разработала новый регулятор влажности газа. Чувствительным элементом регулятора является фитиль, пропитанный гигроскопич. р-ром и обмотанный 2 параллельно расположенными проволоками. Эти проволоки присоединены к источнику переменного тока. Ток, проходя через р-р, нагревает его и испаряет воду, в результате чего сопротивление р-ра возрастает, и ток уменьшается. В равновесном состоянии т-ра р-ра устанавливается в зависимости от влажности газа, омывающего фитиль. Т-ра р-ра измеряется термометром сопротивления, включенным в дифференциальную схему. При соответствии влажности газа заданной величине напряжение разбаланса измерительной схемы равно нулю. В противном случае получается сигнал, амплитуда и фаза которого зависят от того, на сколько и в какую сторону отклонилась величина влажности газа. Этот сигнал усиливается и через реле управляет

моторным исполнительным механизмом регулирующего клапана и сигнальными лампами. Для правильной работы регулятора необходимо чувствительный элемент поддерживать при т-ре выше точки росы газа, но ниже миним. возможной т-ры р-ра. Для этой цели чувствительный элемент термостатируется с точностью ±0,3°, причем для его охлаждения установлено холодильное устройство. Регулирование прерывистое с циклом 2 мин. 45 сек. Точность регулирования соответствует постоянству точки росы в пределах ±1°. И. Ихлов

70719. **Сравнительные измерения с помощью различных колориметров и фотометров. Поль** (Vergleichsmessungen mit verschiedenen Kolorimetern und Photometern. Pohl Heinz), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 23, 819—822 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Рассматриваются две модели фотоколориметров, предназначенных для исследования окрашенных р-ров органич. и неорганич. в-в, работающие по однолучевой схеме прямого измерения. В качестве источников излучения используются лампы накаливания (6 *в*, 1 *а*), включаемые в сеть через стабилизатор напряжения. Набор 5 светофильтров позволяет получить излучение с максимумом, приходящимся на длины волн 420, 500, 520, 570, 650 *мμ* с шириной полосы порядка 30—80 *мμ*. Приемниками радиации служат вакуумные щел. фотоэлементы. В приборах применяются или прямоугольные, или цилиндрич. кюветы толщиной 6—30 *мм* с объемом 0,5—3 *см*³. Отсчет производится по зеркальному гальванометру, шкала которого отградуирована в % абсорбции и в величинах экстинкции. Дрейф нуля при различных измерениях не превышает 0,5—1,5% шкалы. Ввиду нагрева кювет от лампы накаливания измерения длятся ⩽30 сек. Приводятся таблицы сравнительной оценки обоих приборов при анализе одной и той же смеси на одних и тех же длинах волн. М. Людмирский

70720. **Установка для точного смешения газов при калибровке газоанализаторов. Шнелл** (A precision gas mixer for calibrating analyzers. Schnelle P. D.), ISA Journal, 1957, 4, № 4, 128—133 (англ.)

При калибровке газоанализаторов, предназначенных для определения малых конц-ий, возникают затруднения при составлении газовых смесей. Статич. метод составления смесей в баллонах или других сосудах зачастую бывает невозможен вследствие адсорбции и выделения газа стенками сосуда и большого времени, требуемого для полного смешения газов. Разработана установка для динамич. смешения двух газов, с возможностью получения конц-ий от 100% до 10⁻⁹ с точностью до 2% относительных. Расход газа поддерживается постоянным при помощи регуляторов давления и устанавливается по ротаметрам при помощи микрокранов. Разбавление газа 2-ступенчатое. Предусмотрены спец. краны для продувки системы чистым приборным воздухом. Для повышения скорости установления газового равновесия все детали установки выполнены из стекла и тефлона, что позволяет получить равновесную смесь через 20—30 мин. При применении нержавеющей стали это время удлиняется до нескольких дней, а в некоторых случаях равновесие вообще не наступает. И. Ихлов

70721. **Моделирующие установки общего назначения. Вильямс, Джонсон** (The general-purpose analog computer. Williams Theodore J., Johnson Clarence L.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 11, 457—462 (англ.)

Приводится краткое изложение основных принципов электронного моделирования, а также возможности и области применения моделирующих установок. Даются пояснения по установке наилучших масштабов времени и амплитуды и рекомендации по выбору электронной моделирующей установки для работы в хим. пром-сти. Б. Вольтер

70722. **Моделирование системы регулирования уровня на электронной моделирующей установке. I. Уэрли** (Simulation of a liquid level control system with an analog computer. Part 1. Worley Charles W.), Computers and Automat., 1957, 6, № 2, 30—31 (англ.)

Приводится схема системы регулирования уровня в резервуаре под атмосферным давлением. Регулирующий клапан установлен на линии стока. Составлена структурная схема этой системы. Б. Вольтер

70723. **Влияние гистерезиса на регулирование с предварением. Бойд** (The effects of hysteresis on derivative control. Boyd David M.), ISA Journal, 1957, 4, № 4, 136—140 (англ.)

При пуске нефтеперерабатывающего з-да в Рок-Айленде выявились значительные преимущества электронных регуляторов (ЭР), установленных на этом з-де, перед обычными пневматич. регуляторами (ПР). Снятые частотные характеристики этих регуляторов показали, что ЭР только немного превосходят ПР. Для выяснения причин исключительной работы ЭР были проведены тщательные проверки системы регулирования т-ры. Сравнительные испытания чувствительности ЭР и ПР показали, что ЭР довольно хорошо следит за входным сигналом в 1 *μв*, между тем как ПР с электронным потенциометром плохо воспроизводит сигналы в 8 *μв*. Дальнейшие испытания обоих регуляторов на модельной установке показали, что если при отсутствии зоны нечувствительности введение сигнала предварения резко повышает стабильность регулирования, значительно уменьшает диапазон дросселирования, амплитуду и время успокоения, то наличие нечувствительности в 0,5% делает процесс регулирования нестабильным. Отсюда делается вывод, что для точного регулирования следует избегать механич. передач в регуляторах. И. Ихлов

70724. **Позиционеры для мембранных исполнительных механизмов. Бирд** (Positioners for diaphragm actuators. Beard C. S.), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 9, 1782—1788 (англ.)

Рассматриваются области применения и конструкции позиционеров для мембранных исполнительных механизмов. Отмечается необходимость установки позиционеров для улучшения регулирования в случаях: большой величины перепада на клапане (4 *кг/см*²); регулирования с большой неравномерностью (предел пропорциональности 100%); больших условных проходов клапанов (> 100 *мм*) при необходимости полностью использовать гидравлич. характеристику клапана; большого статич. давления регулируемой среды и сильно затянутого сальника; пропуска через клапан шлама или наличия твердых частиц в виде суспензии; нетипового диапазона давления в мембранном исполнительном механизме или нетипового диапазона изменения давления воздуха на выходе из регулятора; частичного использования предела давления на выходе из регулятора; клапанов обратного действия; необходимости увеличения скорости перемещения клапана; управления перемещением поршневого исполнительного механизма или беспружинного привода клапана. Приводятся схемы и конструкции 2 основных типов позиционеров, работающих по принципу компенсации силы и компенсации перемещения. В качестве позиционеров, работающих по принципу компенсации перемещения, приведены конструкции фирм: Bristol, Minneapolis-Honeywell, Foxboro и Taylor. Позиционеры, действующие по принципу компенсации силы, выпускаются фирмами Fisher, Mason-Neilan и Moore Products. Л. Байш

70725. Достижения в конструкции соленоидных клапанов. Ривс (Recent developments in solenoid valves. Reeves Frank E.), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 9, 1800—1806 (англ.)

Обзор современных конструкций соленоидных клапанов. Уточняется терминология. Описываются конструкции и работа соленоидных клапанов: 1) с управляющим игольчатым клапаном и поршневым затвором; 2) с управляющим плоским клапаном и мембранным затвором с мембраной, выполненной из синтетич. материалов (Hycar, Buna-N); 3) с управляющим клапаном в байпассе, позволяющим при малой электрич. мощности (10 *вт*) управлять основным клапаном (32—76 *мм*) при давлениях порядка 13 *кг/см²* (перепад давления в этих клапанах $\sim 1/3$ *кг/см²*); 4) с двумя управляющими клапанами, позволяющими осуществить при двух положениях сердечника соленоида последовательный перепуск воздуха или жидкости в 2 выходных отверстия. Приводится конструкция миниатюрного соленоидного клапана 3-ходового типа, в котором переключения потока осуществляются непосредственно сердечником соленоида. В качестве последних достижений отмечается появление 3-ходового соленоидного клапана с мембраной для переключения потока. Для управления поршневым исполнительным механизмом двойного действия применяются 4-ходовые соленоидные клапаны. Приведено 17 схем соленоидных клапанов различных конструкций. Л. Байш

70726. Регулирующий клапан для работы в условиях узких диапазонов изменения расхода. Селдорф (Control valves for narrow flow range. Selldorff John T.), Chem. Engng, 1956, 63, № 5, 208 (англ.)

Описана конструкция клапана с плунжером профильного типа, на поверхности которого профрезеровано три V-образных канала. Р. Торнер

70727. Электронный таймер. Бареш (Elektronkové časové spinače. Bareš M.), Chem. průmysl, 1957, 7, № 3, 140—141 (чешск.)

Описание электронного таймера, рассчитанного на установку периодов от 0 до 3 мин. с точностью ±1,5%. Е. Стефановский

70728. «Ксатрон» — электропривод с переменной скоростью и электронным управлением для целей регулирования процессов. Хамфри (The Xatron — a variable speed electronic drive for process control. Humphrey A. J.), IRE Trans. Industr. Electronics, 1957, March, 68—75 (англ.)

Электропривод обычно состоит из мотора постоянного тока и источника тока для питания возбудителя этого мотора. Применение для питания возбудителя электронного выпрямителя с регулируемым напряжением значительно упрощает схему электропривода по сравнению с питанием от машинного генератора. Приведены схемы электропривода с электронным управлением для моторов малой и большой мощности. Основой этих схем является «ксатрон» — выпрямительная лампа типа тиратрона. И. Ихлов

70729. Коррозионностойкие трубки для пневматики. Томсон Пайпер (Chemical engineering forum. Thomson A. K. G., Piper D. B.), Chem. Ind. and Engng, 1956, 8, № 1, 37—41 (англ.)

В Австралии выпущены спец. «кабели» (К) для пневматич. линий передачи и систем регулирования. В одном таком К собраны от 1 до 19 трубок диам. ¼″ или ⅜″ из отожженной Cu или из Mg-Al-сплава. По особому заказу выпускаются К из 40 трубок. К выпускаются длиной от 92 до 152 *м* и покрыты оболочкой из полихлоропрена или полихлорвинила, обеспечивающих защиту от коррозионных воздействий атмосферы и почвы. И. Ихлов

70730. Автоматическое регулирование вторичного воздуха в процессе горения. Перри (Automatic control of secondary air in combustion. Perry M. G.), Steam Engr, 1956, 26, № 301, 39—43 (англ.) См. РЖХим, 1957, 18000.

70731. Техника измерений при водоподготовке. Линевег (Meßtechnik in der Wasseraufbereitung. Lieneweg K.), Arch. techn. Messen, 1956, № 244, R 45 — R 48 (нем.)

Обзор. Для измерения жесткости умягченной воды применяют автоматич. фотоэлектрич. прибор под названием «Дюрометр», в котором каждые 3 мин. отбирается проба воды, смешиваемая с буферным р-ром и индикатором, чувствительным к ионам Ca и Mg. Изменение окраски р-ра измеряется при помощи фотоэлектрич. схемы. Шкала прибора от 0,01 до 0,03 нем. град. жесткости. Аналогичный прибор «Силикометр» служит для определения содержания в воде SiO_2. Шкала прибора от 0 до 0,5 *мг/л* SiO_2. В этом приборе фотоэлектрически отсчитывается кол-во капель титрующего р-ра, необходимых для изменения окраски образца. Момент конца титрования определяется при помощи фотореле. Для измерения мутности воды применяют нефелометры. При помощи пламенного фотометра можно определять содержание K- и Na-ионов. Приведен пример оборудования установки для обработки воды. Начало см. РЖХим, 1956, 70692. И. Ихлов

70732. Автоматическое регулирование работы установок для фторидирования. Бальдассини (Regolazione automatica degli impianti di fluorurazione. Industria: trattamento acque. Baldassini Luciano), Misure e regolaz., 1956, 4, № 6, 295—296 (итал.)

Описание прибора для автоматич. регулирования процесса фторидирования питьевой воды, основанного на измерении разности электропроводности воды с помощью 2 кондуктометрич. ячеек, помещенных до и после дозатора фторида. Е. Стефановский

70733. История автоматизации электропокрытий. Тейлор (The history of automation in electroplating. Taylor D. W.), Process Control and Automat., 1956, 3, № 11, 388—394 (англ.)

Некоторые методы автоматизации транспортировки деталей и времени их пребывания в различных ваннах в процессе электропокрытия. И. Ихлов

70734. Комплексная механизация и автоматизация процессов производства оконного стекла. Гутоп В. Г., Бережковская М. И., Элькинсон Л. З., Стекло и керамика, 1957, № 3, 6—11

Приведена принципиальная схема автоматич. контроля и регулирования режима стекловаренной печи с каналом для выработки оконного стекла способом вертикального вытягивания. Автоматич. контроль с регистрацией охватывает уровень стекломассы, т-ру по длине печи, состав дымовых газов, давление в пламенном пространстве. Автоматически контролируется расход топлива и воздуха, т-ра и давление топочных газов, параметры, характеризующие режим регенераторов, дымоходов, трубы. По каналу контролируется тепловой и гидравлич. режим камер, кюльдесаков, рекуператоров и выработочных машин, а также давление и расход генераторного газа на канал. Автоматически регулируется подача шихты и боя в печь, постоянство расхода газа, постоянство соотношения расхода топлива и воздуха, постоянство давления в пламенном пространстве печи. С 1955 г. начато освоение новой автоматич. системы отрезки, отломки и транспортировки листового стекла. Рассматривается схема запроектированной линии подготовки и обогащения песка, имеющей взаимно сблокированное и автоматически управляемое оборудование или ди-

станционное управление с центрального пульта, и схема автоматич. отбора, дозировки, перемешивания подготовленных и обогащенных сырых компонентов для получения стекольной шихты. Приводятся технико-экономич. показатели работы стекольных з-дов и намечаются пути создания завода-автомата, выпускающего оконное стекло. Г. Людмирская

70735. Автоматизация производственных процессов в карамельном производстве. Кайданский (Automatyzacja procesów produkcyjnych w karmelarstwie. Kajdański Edward), Techn. przem. spożywcz., 1956, 5, № 6, 203—206 (польск.)

На примере советских кондитерских ф-к «Красный Октябрь» в Москве и им. А. И. Микояна в Ленинграде рассматриваются поточные линии для произ-ва карамели, обеспечивающие полную механизацию технологич. процесса, автоматич. регулирование согласно рецептуре и дозировку сырья, вкусовых добавок, к-т, ароматичных масел и красителей. Основное внимание уделено советским вакуум-выпаркам, снабженным устройством для автоматич. регулирования влажности карамельной массы и для циклич. выгрузки этой массы на формовочные машины. Ю. Скорецкий

70736. Автоматизация холодильного хозяйства пивоваренного завода. Мамби (Liquid handling with automatic control in brewery cold store. Mumby K.), Mech. Handling, 1956, 43, № 12, 730—738 (англ.)

Сообщается о реконструкции и автоматизации пивоваренного з-да, построенного 80 лет назад. Приводится описание производственных помещений, работ, выполненных при реконструкции з-да, сообщаются данные о новом оборудовании и его размещении, подробно описан технологич. процесс. Б. Вольтер

70737. Автоматизация холодильной установки на Ленинградском холодильнике Главмясорыбторга. Жуковский М., Гинбург М., Холодильная техника, 1957, № 1, 5—10

Описываются системы автоматич. поддержания заданной т-ры холодильных камер и автоматич. подачи холодильного агента к отделителям жидкости, рассматривается способ автоматич. распределения холодильного агента из отделителя жидкости в камерные батареи и 2 варианта работы схемы автоматики аммиачных трубопроводов. Защитная автоматика, предупреждающая аварии, предусматривает: защиту компрессора от гидравлич. удара, защиту установки от опасного повышения давления конденсации, защиту компрессора от опасного повышения т-ры нагнетания, защиту электродвигателей от перегрузок, защиту подшипников компрессора и электродвигателей от опасного повышения т-ры. Приводится схема защитной автоматики. Г. Людмирская

70738 П. Прибор для измерения содержания CO в атмосфере, содержащей кислород. Черри (Instrument for measuring carbon monoxide in oxygen bearing atmosphere. Cherrey Robert H.) [United States Secretary of the Navy]. Пат. США 2743167, 24.04.56

Предлагается переносный термохим. газоанализатор (Г) с измерением тепла р-ции окисления CO на насыпном катализаторе типа гопкалит. Г предназначен для применения на самолетах и подводных лодках. Г отличается от других термохим. приборов тем, что в нем исследуемый газ разветвляется на 2 параллельных потока, из которых один проходит через камеру (К) с катализатором, а другой — через К с неактивным поглотителем. Термочувствительные сопротивления намотаны поверх тонкостенных К. Для повышения стабильности работы Г К термостатированы, и газ перед тем, как попасть в них, проходит через теплообменник. Абс. давление газа в К поддерживается постоянным при помощи регулятора прямого действия. Разность т-р обеих К, являющаяся мерой конц-ии CO, измеряется неравновесным мостом Уитстона и отсчитывается по встроенному прибору. Шкала Г 0—0,05% CO. И. Ихлов

См. также: Устройство для определения и регулирования т-ры и толщины слоя золы в газогенераторах 69690. pH-метр 69229. Прибор для определения бензола и р-лей в газах 69232. Прибор для определения H_2O_2 69231. Автоматизация в нефтяной пром-сти 69704. Автомат. контроль в молочн. пром-сти 70513, 70523, 70524 70528. Дистанц. измерение т-р 70310. Регулирование произ-ва полуцеллюлозы 70250.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

70739. Обращение с химическими материалами. Вюльферт (Omgang med kjemikalier. Wülfert K.), Farg. og kjemikal., 1956, 5, № 9, 327—328, 330—332, 335—336, 339—340, 343 (норв.)

Кратко описано вредное действие Sn, Pb, Ti, Zr, Th, N, P и их соединений, а также меры предосторожности при работе с ними. К. Герцфельд

70740. Изучение профессиональной экземы в химико-фармацевтической промышленности. Райка, Винце (Erfahrungen über Berufsekzeme in der Arzneimittelindustrie. Rajka Georg, Vincze Elisabeth), Berufs-Dermatosen, 1956, 4, № 3, 124—137 (нем.; рез. англ.)

Установлено, что аллергенами (А), вызывающими профессиональные дерматозы у работников хим.-фармацевтич. пром-сти, являются ароматич. нитрозосоединения (напр., *n*-нитрозодиметиланилин), производные фенотиазина (особенно галоидопроизводные), галогенизированные кетоны (напр., ацетохлорбутиролактон в произ-ве витамина B_1), *n*-нитробромацетофенон — полупродукт хлормицетина, гетероциклич. соединения с одним гетероатомом (изониазид), производные тиазола (пенициллин), гидроароматич. соединения (стрептомицин) и др. Одним из условий сенсибилизации наиболее сильными А является кратковременный массивный контакт. Некоторые из А вызывают сверхчувствительность к целой группе родственных в-в; некоторые — только к одному определенному в-ву, причем даже незначительные изменения структуры имеют следствием резкую разницу в сенсибилизирующем действии. Сверхчувствительность не зависит от действующего А; она сохраняется в течение длительного времени. Факторами, предрасполагающими к сенсибилизации, являются: летнее время (увеличенная перспирация, действие света), пониженная сопротивляемость кожи, предшествовавшие раздражения кожи, в некоторых случаях — предшествовавшее лечение тем же или родственным лекарственным в-вом. Диагностика осуществляется путем накожных и внутрикожных проб. Приведены меры профилактики и терапии аллергич. поражений к жи. Д. Подгаецкая

70741. Техника безопасности и гигиена труда в химических лабораториях кожевенной промышленности. Перковский (Bezpieczeństwo i higiena pracy w chemicznych laboratoriach przemysłu skórzanego. Perkowski Stanisław), Przegl. skórzany, 1955, 10, № 10, 245—248 (польск.)

70742. Защита от излучения при работе с радиоактивными веществами. Шиллер (Ochrana pred žiarením pri práci s rádioaktívnymi látkami. Schiller Pavol), Techn. práca, 1957, 9, № 2, 89—91 (словацк.)

Кратко описано действие ионизирующей радиации на человека и меры защиты от нее: экраны из свинцовых кирпичей или бетона, защитная одежда из соответствующих материалов, респираторы для защиты верхних дыхательных путей, щитки из плексигласа, дистанционные манипуляторы. Т. Бржевская

70743. Защитные мероприятия при работе с закрытыми источниками излучения. Кнёрцер (Schutzmassnahmen beim Umgang mit geschlossenen Strahlern. Knoerzer Gerhard), Atomwirtschaft, 1957, 2, № 3, 95—97, A 34, A 36 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены вопросы защиты при работе с источниками излучения, содержащими герметически закрытые радиоактивные изотопы. Приведены данные по расстояниям от источников разной активности Co^{60}, Cs^{137} и Tu^{170}, а также по толщинам свинцовой защитной стенки для Co и Cs, необходимым для работы в безопасных условиях. В. Левин

70744. Промышленное использование фтора и его соединений и связанная с этим опасность для рабочих и населения. Кевовилле (Les utilisations industrielles du fluor et de ses dérivés, leurs dangers pour le personnel et le voisinage. Quevauviller André), Chimie et industrie, 1957, 77, № 1, 143—157 (франц.)

Описаны физ., хим и биологич. свойства F и его неорганич. и органич. соединений. Указаны способы хранения и транспортировки, изложен характер токсич. действия. Подробно описаны способы предупреждения несчастных случаев и меры борьбы с ними: индивидуальные профилактич. мероприятия (защитная одежда из резины или неопрена, пластмассовые очки, спец. предохранительные маски), очистка воздуха рабочих помещений от F-содержащих газов и паров (поглощение р-рами щелочей или соды). В случае разливания жидких F-соединений их нейтрализуют известью или известковым молоком. При ожогах применяют насыщ. водн. р-р $MgSO_4$ или 70° спирт, охлажденный до нуля, а также подкожные инъекции 10%-ного р-ра глюконовокислого Ca. При отравлении парами или газами рекомендуется вдыхание кислорода или воздуха с 40% O_2. Искусств. дыхание в этих случаях не показано. Библ. 18 назв. С. Яворовская

70745. Отравления нитрозными газами и их предупреждение. Стоянкова (Otravy nitrosními plyny a jejich prevence. Stojánková M.), Chem. průmysl, 1957, 7, № 2, 83—84 (чешск.)

Описаны 4 случая отравления (1 смертельный) нитрозными газами, выделяющимися при сварке кислородно-ацетиленовой горелкой. Описаны симптомы и методы лечения. Предельно допустимая конц-ия нитрозных газов в воздухе рабочих помещений в Чехословакии 0,035 *мг/л*, в США — 25 *мл/м³*, в СССР — 0,005 *мг/л*. Т. Бржевская

70746. Несколько замечаний к вопросу о применении смеси кислорода и двуокиси углерода (карбоген, пневмотоксид) при острых отравлениях окисью углерода. Навратил (Několik poznámek k otázce užívání směsi kyslíku a kysličníku uhličitého (karbogen, pneumotoxyd) při akutních ortavách CO. Navrátil Miroslav), Pracovní lékař., 1957, 9, № 1, 50—51 (чешск.)

Установлено, что при тяжелых острых отравлениях CO «карбогеном» (I) является мощным стимулятором дыхательного центра. Если пострадавший дышит самостоятельно, необходимо применять ингаляции I или O_2. Приборы для искусств. дыхания следует применять только при глубоком бессознательном состоянии. I противопоказан при очень тяжелых отравлениях CO с явлениями клинич. смерти. Т. Бржевская

70747. Остаточные явления после отравления окисью углерода. Сато (急性一酸化炭素中毒の後 續症一例. 佐藤勳), 日本醫科大學雜誌, Нихон ика дайгаку дзасси, J. Nippon Med. School, 1956, 23, № 5, 389—391 (японск.)

70748. К вопросу о гигиенической характеристике воздуха по содержанию в нем двуокиси углерода. Никберг И. И., Сб. тр. Молд. н.-и. ин-та эпидемиол., микробиол. и гигиены, 1956, вып. 2, 163—166

Анализы воздуха крупного промышленного центра на разных расстояниях от источника загрязнения (металлургич. комбинат) по микрометоду Реберга — Винокурова показали, что содержание CO_2 в атмосферном воздухе не является постоянным и может достигать 1,0 об.% (средняя конц-ия была 0,4 об.%), превышая предельно допустимую конц-ию. При санитарно-гигиенич. оценке воздуха в производственных помещениях необходимо учитывать фактич. содержание CO_2 в атмосферном воздухе. Т. Бржевская

70749. Гигиена и безопасность труда в промышленности искусственного волокна в Польше. Соболевский М. (Higiena i bezpieczeństwo pracy w przemyśle włókien sztucznych w Polsce. Sobolewski M.), Przem. chem., 1957, 13, № 3, 150—155 (польск.)

Описаны необходимые мероприятия по технике безопасности на польских ф-ках искусств. волокна: улавливание CS_2 из воздуха рабочих помещений и возвращение его в производственный процесс путем конденсирования, герметизация процесса прядения, капсуляция оборудования, усиленная вентиляция, установка абсорбционных башен для абсорбции CS_2 и H_2S, отвод и очистка сточных вод, медико-санитарное наблюдение за трудом и бытом рабочих. Т. Бржевская

70750. Состояние здоровья рабочих на производстве кордного волокна. Индржихова (Zdravotní stav pracujících při výrobě kordových vláken. Jindřichová Jiřina), Pracovní lékař., 1957, 9, № 1, 10—17 (чешск.; рез. русск., англ.)

Обследовано 183 рабочих, занятых на произ-ве кордного волокна и подвергающихся воздействию CS_2. Средняя конц-ия CS_2 в зоне дыхания прядильщиков достигала 200 γ/*л* (предельно допустимая конц-ия — 100 γ/*л*). Отмечено 110 случаев хронич. отравления CS_2 в течение 1953—1956 гг. У больных установлен неврастенич. синдром, потеря веса (до 10 *кг* за 2 месяца), изменения психики, нарушения функции органов пищеварения, снижение роговичных рефлексов, болезненность икр и др. В периферич. крови изменений не обнаружено. Наличие CS_2 в моче свидетельствовало лишь о его воздействии. Предложен ряд профилактич. мероприятий: сокращение рабочего дня до 6 час., модернизация оборудования, недопущение учеников на работу в кордовое произ-во, соблюдение особой осторожности при повышении производительности труда без технич. прогресса, усиление медико-санитарного контроля, предоставление рабочим санаторно-курортного лечения в профилактич. целях. Т. Бржевская

70751. Опасность при работе с хлористым метилом. Фукс (Risiko při práci s metylchloridem. Fuchs A.), Bezpečn. a hyg. práce, 1957, 7, № 2, 45-46 (чешск.)

Установлено, что хлористый метил (I) при вдыхании вызывает поражение нервной системы (повышенная утомляемость, тошнота, головные боли, чувство опьянения). Часто наблюдаются психич. изменения, требующие длительного спец. лечения. Рекомендуются следующие меры по охране здоровья рабочих: усиленная вентиляция рабочих помещений, предварительный медицинский отбор (работа с I противопоказана лицам с нервными и психич. заболеваниями), периодич. медицинские осмотры 2 раза в год, санитарно-просветительная работа, соблюдение правил личной гигиены. Для контроля утечки I предложена спец. лампа. Т. Бржевская

70752. Морфологическая картина крови у рабочих, занятых в производстве синтетических жирных кислот и жирных спиртов. Непочатых А. П., Сб. тр. Курск. мед. ин-та, 1956, вып. 11, 11—12.

У 194 рабочих главного корпуса и цеха жирных спиртов з-да синтетич. жирных к-т (I) и жирных спиртов (II) проведено исследование периферич. крови. У значительного числа обследованных обнаружено некоторое снижение содержания гемоглобина, уменьшение кол-ва эритроцитов и лейкоцитов, нерезко выраженная нейтропения. У 37,3% в 1954 г. и у 46,8% в 1955 г. обследованных по главному корпусу отмечен относительный лимфоцитоз. 223 исследования РОЭ показали ускорение у женщин в 19,3% случаев и у мужчин в 19,0%. Замедление РОЭ отмечалось у женщин в 44—78% случаев. Считают, что тенденция к нерезко выраженной анемизации с замедлением РОЭ и лейкопения с относительным лимфоцитозом являются одним из ранних признаков интоксикации газообразными продуктами произ-ва I и II.
Т. Бржевская

70753. К вопросу о профессиональных кожных заболеваниях у рабочих, занятых в производстве лимонной кислоты. Леонов В. А., Боков А. Н., Сб. тр. Курск. мед. ин-та, 1956, вып. 11, 15—18

При обследовании 119 рабочих, занятых в произ-ве лимонной к-ты (более половины имели стаж до 4 лет), у 45% обнаружены поражения кожи (в 83% — на стопах и кистях), которые чаще наблюдались у рабочих термостатного и бродильного цеха (у 39 из 77 обследованных). У рабочих хим. цеха и хим. лаборатории поражения кожи обнаружены в 15 случаях из 42. В первых двух цехах установлено наличие на полу слоя воды, иногда содержащей хлорную известь и формальдегид, рабочие имели контакт с горячей водой, этиловым спиртом, имело место заражение грибками. В хим. цехе рабочие соприкасались с сухой лимонной к-той или ее р-рами. Дерматиты рук и ног не носили стойкого характера, быстро исчезали после прекращения действия на кожу производственных факторов. Проведение ряда профилактич. мероприятий (улучшение снабжения спецодеждой — резиновыми сапогами и перчатками, усиление работы медпункта по выявлению и лечению дерматитов) привело через полгода к уменьшению заболеваемости на 30%.
Т. Бржевская

70754. Необычный случай отравления трихлорэтиленом. Хассман (Neobvyklý případ otravy trichlorethylenem. Hassman Pavel), Pracovní lékař., 1957, 9, № 2, 142—144 (чешск.; рез. русск., англ.)

Описан случай отравления при хим. чистке одежды и регенерации растворителя, проводившихся в домашних условиях. Т. Бржевская

70755. Выводы из 10 000 гемограмм при изучении воздействия бензола. Пардон (Enquête sur 10.000 numérations pour risque benzolique. Pardon N.), Arch. malad profess., 1956, **17**, № 5, 434—439 (франц.)

На основании изучения 10 000 гемограмм лиц, работавших с бензолом, сделаны выводы о степени действия его паров. 9882 гемограмм не показали отклонений от нормы. В 0,6% случаев установлено уменьшение в крови кол-ва эритроцитов < 3 500 000 в *мл* в 0,1% случаев — лейкопения. Ни одна из изученных гемограмм не указывала на наличие профессионального отравления. С. Яворовская

70756. Гигиеническая оценка бензина, полученного путем гидрогенизации каменного угля. Григорьев З. Э., Гигиена труда и проф. заболевания, 1957, № 2, 34—37

В опытах на белых мышах установлено, что миним. конц-ия бензина гидрогенизации (I), вызывающая боковое положение животных, оказалась (в *мг/л*) 24,5 (для бензина «Галоша» (II) — 30), миним. смертельная конц-ия 21,8 (для II — 60), абс. смертельная конц-ия не была достигнута (предельное насыщение воздуха парами I не превышало 44,51). По резорбтивному действию I токсичнее II, стоит ближе к бензину «Гудри». При действии I возбуждения не наблюдалось, перед гибелью наступало боковое положение и наркоз (при II — сильное возбуждение, судороги). Токсич. действие I проявляется медленнее (наркоз через 75 мин., гибель через 89 мин.), чем у II (наркоз через 45 мин., гибель через 55 мин.). Опыты на крысах показали, что пары I в конц-ии (в *мг/л*) 0,2 не вызывали нарушения условных рефлексов, при 0,4 удлинялось время р-ции, при 2,62 нарушалась дифференцировка в 55% случаев. Пороговая конц-ия I, действующая на ЦНС, лежит в пределах 0,4—0,75, для II — в пределах 0,5—1 *мг/л*. Местное действие I на кожу кроликов и человека более выражено, чем II. Сделано заключение, что I может применяться в пром-сти наряду с нефтяными бензинами. Предельно допустимая конц-ия последних должна быть распространена и на I. Т. Бржевская

70757. К вопросу о бензиновых пневмониях. Пленов А. А., Трудлер Н. Д., Сб. тр. Курск. мед. ин-та, 1956, вып. 11, 235—237

Описаны пневмонии у лиц, вдыхавших бензин (3 случая) и керосин (1 случай). Т. Бржевская

70758. По поводу обрызгивания сахарной свеклы препаратом Экатокс 20. Кемка, Валентинова (Skúsenosti z postrekovania cukrovej repy Ekatoxom 20. Kemka Rudolf, Valentinova Ingrid), Pracovní lékař., 1957, 9, № 2, 144—146 (словац.; рез. русск., англ.)

У 4-х рабочих, занятых обрызгиванием сахарной свеклы препаратом «Экатокс 20» (I) (фосфорорганич. инсектицид), через 4—36 дней работы наблюдалось понижение активности холинэстеразы (II) плазмы на 8,4—39,8%, у 2-х — понижение активности II эритроцитов на 7,2 и 13,1%, у 4-х — понижение активности II плазмы и эритроцитов соответственно на 10,3—28,5 и на 20,6—29,7%. Особенно сильное снижение активности II наблюдалось у рабочего, облившегося I — на 28,5% в плазме и на 29,7% — в эритроцитах. Через 15 дней активность II у этого рабочего осталась пониженной соответственно на 9,2 и 21,1%, несмотря на отсутствие контакта с I. Рекомендуются некоторые технич. усовершенствования распылителей I и контроль за активностью II в крови рабочих, занятых разбрызгиванием I. Т. Бржевская

70759. Гигиена и безопасность труда в производстве клеев. Пётровский (Higiena i bezpieczeństwo pracy w klejarniach przemysłu sklejkowego. Piotrowski Sylwester), Technik drzewn., 1957, № 1, 10—12 (польск.)

Изложены требования техники безопасности при изготовлении различных клеев (казеиново-альбуминовых, мочевинных, бакелитовых и др.). Кратко описана

аппаратура произ-ва, необходимые гигиенич. мероприятия. Т. Бржевская

70760. **Вопросы гигиены труда на заводе резино-технических изделий. Рудченко А. В., Боков А. Н., Варфоломеева А. Г., Белоконь А. Н., Данилова В. И., Горяинова Е. Ф.,** Сб. тр. Курск. мед. ин-та, 1956, вып. 11, 5—7

Приводятся данные санитарного обследования з-да резино-технич. изделий. Обнаружено загрязнение воздуха рабочих помещений парами бензина и этилацетата, применяемых как растворители (в ряде случаев их конц-ии превышали предельно допустимые), а также пылью (в отделениях просеивания, развешивания, смешения и загрузки порошкообразных ингредиентов) с величиной 91—99% частиц $< 2\ \mu$, содержащей SiO_2 в связанном состоянии. В некоторых производственных помещениях отмечена высокая т-ра (+23,0°, +30,4°) летом и низкая (+13,0°, +11,5°) зимой. Полученные данные послужили основанием для проведения оздоровительных мероприятий. Т. Бржевская

70761. **Пластмассы как материалы, представляющие интерес для инженеров по технике безопасности и врачей промышленно-санитарной инспекции. Вандеберг** (Kunststoffe, eine für Sicherheitsingenieure und Betriebsärzte interessante Werkstoffgruppe der modernen Industrie-Anwendung. Wandeberg Erich), Kunststoff-Rundschau, 1956, **3**, № 7, 276—278 (нем.)

Дано описание рекомендуемых мероприятий по охране труда и технике безопасности в произ-вах фенопластов, аминопластов, кремнийорганич. смол, пластмасс и каучуков, полиамидов, поливинилхлоридных пластиков, эпоксидных смол, полиизоцианатных пластмасс и лаков, полиакрилатов, полиэфиров, полиэтилена, политетрафторэтилена, политрифторэтилена, а также в произ-вах изделий из вышеперечисленных полимеров. Л. Песин

70762. **Опасность при работе с лаками на основе искусственных смол. Шейбер** (Akute oder latente Gefahren bei der Verarbeitung von Kunstharzlacken insbesondere chemischer Reaktionslacke. Scheiber Hans Ernst), Industrie-Lackier-Betrieb, 1956, **24**, № 7, 157—162 (нем.)

Описаны правила безопасного обращения. Для предотвращения возгорания при отверждении смол лаки должны сохраняться в жидком состоянии в закрытых сосудах, пролитые лаки и смолы смываются нитролаковым разбавителем; отбросы должны собираться в особый бак, до половины наполненный водой; система вентиляционных воздуховодов должна своевременно очищаться от пыли. Указывается, что соприкосновение затвердевающих лаков и смол с Zn, Cu, Ni, бронзой и др. может привести к варыву. И. Ковалевич

70763. **Профессиональные заболевания полости рта у работников стекольной промышленности. Иовчев** (Професионални увреждания в областта на устата при работниците от стъкларската индустрия. Иовчев Ив.), Стоматология (Бълг.), 1956, № 5, 316—319 (болг.)

У стеклодувов стекольной ф-ки «В. Коларов» отмечены частые заболевания полости рта, которые возникают под воздействием термич., механич. и хим. факторов (желто-зеленая и черная окраска зубной эмали, вследствие действия железных мундштуков стеклодувных инструментов, выраженный отпечаток от инструмента на деснах и зубах в результате плохой шлифовки мундштука, гингивит, амфодонтоз). Установлено, что в полость рта стеклодувов попадает вода, содержащая 0,6% солей (NaCl, Na_2CO_3 и др.), что увеличивает кислотность слюны. У рабочих со стажем до 5 лет гингивит дает богатую клинич. картину, а при стаже 5—10 лет заболевание утихает и переходит в ярко выраженную форму амфодонтоза. Авторами предлагается новая модель стеклодувного инструмента с мундштуком из плексигласа, что устраняет механич. и хим. раздражения. Новый инструмент не пропускает вредные пары и газы в полость рта. Рекомендуется общее улучшение условий труда стеклодувов, дальнейшее усовершенствование существующих инструментов, санитарно-просветительная работа. Т. Бржевская

70764. **Профилактика профессиональных поражений глаз в условиях химического (анилокрасочного) производства. Тартаковская А. И.,** Вестн. офтальмологии, 1957, № 2, 47—53

Проводились систематич. наблюдения за зрением 1050 рабочих, имевших контакт с амидо- и нитропроизводными бензола и толуола, сернистыми газами, окислами азота, аммиаком, хлором, к-тами, щелочами и др. Хронич. конъюнктивит и понижение чувствительности роговицы обнаружены у 60% обследованных. Анестезия роговой оболочки оказалась стойкой, чувствительность не восстанавливалась через много лет после прекращения работы. Изменения нарастали с увеличением трудового стажа. Рекомендовано ношение защитных очков, при горячих процессах — со спец. подбором корригирующих стекол с открытой оправой. Необходима полная автоматизация и герметизация оборудования, медико-профессиональный отбор рабочих. Т. Бржевская

70765. **Еще один случай отложения пыли сернокислого бария в легких. Розманит И., Кнепфельмахер Е.** (Další případ zaprášení plic siranem barnatým. Rosmanith J., Knöpfelmacher E.), Pracovní lékař., 1957, **9**, № 2, 140—142 (чешск.; рез. русск., англ.)

У 53-летнего рабочего, работавшего 11 лет в цехе по произ-ву литопона (содержит 70% $BaSO_4$), была обнаружена начальная форма эмфиземы легких, расширение правой половины сердца, рентгеноскопически — признаки пневмокониоза. После прекращения контакта с $BaSO_4$ наступило полное выздоровление с восстановлением нормальной рентгенологич. картины легких. Сделан вывод, что $BaSO_4$ вызывает только функциональные изменения. Рекомендуются систематич. медицинские осмотры рабочих, имеющих контакт с $BaSO_4$. Т. Бржевская

70766. **Опыт экспериментального исследования действия некоторых видов производственной пыли на организм животных. Ушков Н. П., Позднякова Ю. Г.,** Сб. научн. студ. работ, Курский мед. ин-т, 1956, вып. 3, 103—110

70767. **Потребление жидкого топлива и проблема чистого воздуха. Самбрук** (Fuel oil and clean air. Sambrook K. H.), Smokeless Air, 1957, **27**, № 101, 194—198 (англ.)

70768. **Роль нефтепродуктов в загрязнении воздуха. Рост** (The contribution of petroleum products to air pollution. Roast C. A.), Smokeless Air, 1957, **27**, № 101, 198—200 (англ.)

Рассмотрение продуктов сгорания применяемых в Англии топлив нефтяного происхождения (керосина, моторного бензина, дизельного топлива), показало, что доля участия нефтепродуктов в загрязнении атмосферы весьма мала по сравнению с долей твердого топлива. П. Богаевский

70769. **Очистка дымовых газов. Вуорелайнен** (Savukaasujen puhdistus. Vuorelainen O.), Tekn. aikakauslehti, 1956, **46**, № 9, 221—225 (финск.; рез. англ.)

Излагаются вопросы, связанные с очисткой дымовых газов (ДГ) от летучей золы, частиц несгоревшего угля, сажи и SO_2. Рассматриваются: хим. состав ДГ; хим. и дисперсный состав твердой фазы ДГ, влияние топоч-

ного режима на окраску ДГ; действие ДГ на человеческий организм и строительные сооружения; нормы конц-ии взвесей в ДГ на выходе из дымовых труб; соображения по выбору газоочистных устройств. Описываются принципы действия, конструкции и параметры работы разных аппаратов для очистки ДГ: жалюзийных решеток, ротоклонов, мультициклонов и электрофильтров. Приведены теория и расчетные ур-ния процессов электроосаждения и ультразвуковой агломерации взвешенных в газе частиц. Ю. Скорецкий

70770. Борьба с загрязнением воздуха в Хаустоне. Ридел (Air-pollution control in Houston area. Reidel John C.), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 18, 107—109 (англ.)

На нефтеперерабатывающих з-дах в Хаустоне (США) проведены мероприятия по предотвращению загрязнения атмосферы газовыми выбросами, которые включают строительство установки по очистке отходящих газов от H_2S и каталитич. конверсии H_2S в элементарную S. Очистка газов от H_2S производится 20%-ным водн. р-ром диэтаноламина. На установке для получения серы, производительностью 30 *т/сутки*, происходит контролируемое сжигание $\sim$ 1/3 H_2S с воздухом до SO_2: $2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + H_2O$. Далее SO_2 реагирует каталитически с остальным кол-вом H_2S: $2H_2S + SO_2 \rightarrow aS_2 + bS_6 + cS_8 + H_2O$ (*a*, *b*, *c* — число молей различных мол. форм серы). Приведены технологич. схемы установки для очистки и конверсии и технич. показатели процессов. Ю. Скорецкий

70771. Научно-исследовательские работы Национального бюро стандартов США по изучению методов защиты от пожаров. — (Fire protection research at NBS. —), Nat. Bur. Standards Techn. News Bull., 1957, **41**, № 3, 40—44 (англ.)

Изучались условия воспламенения некоторых горючих материалов (в том числе древесины, целлюлозы и др.), методы обнаружения уже возникших пожаров, в частности по тепловому или световому излучениям, способы тушения пожаров и меры защиты от распространения огня (применение огнепреградителей различных систем). М. Фишбейн

70772. О морозостойкости растворов пенообразующих веществ. Фридрих (Über die Frostbeständigkeit von verdünnten Schaummitteln. Friedrich Max), VFDB-Zeitschrift, 1957, **6**, № 1, 6—8 (нем.; рез. англ., франц.)

Показано, что добавка к водн. р-ру пенообразующих в-в, применяемых для тушения пожаров (в %): мочевины 10, гликоля 10 и метилового спирта 7, делает их незамерзающими при −15°, предохраняет от образования шламообразного осадка и от действия микроорганизмов, но усиливает их коррозионное действие. М. Фишбейн

70773. Борьба со взрывами в промышленности. Майхилл (Explosion risks in industry. Myhill A. R.), Chem. and Process Engng, 1957, **38**, № 4, 135—138, 144 (англ.)

Рассмотрены причины промышленных взрывов, вызываемых в основном загоранием легковоспламеняемых материалов, и способы их предупреждения, а также тушение уже возникших пожаров. Для предотвращения распространения огня рекомендуется применять спец. пламягасители или суспендировать в воздухе инертные пылеобразные материалы (особенно в шахтах). М. Фишбейн

70774. Аппарат для определения пределов взрываемости смесей паров горючих жидкостей с воздухом. Микус, Таранчевский (Apparatur zur Bestimmung der Explosionsgrenzen von Dampf/Luft-Gemischen brennbarer Flüssigkeiten. Micus Gerhard, Taranczewski Bernhard), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 4, 275—277 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан способ определения пределов взрываемости смесей и конструкция аппарата. Приведены значения нижних пределов взрываемости смесей воздуха с парами этил-, метил- и бутилацетатов, уксусной к-ты первичного бутилового спирта и хлорбензола. М. Фишбейн

70775. Предотвращение взрывов ацетилена. Эберт (Zur Verhütung von Azetylenexplosionen. Ebert A.), Schweiz. techn. Z., 1956, **53**, № 24, 505—508 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 36646.

70776. Не допускать нагревания сосудов со сжиженными газами. Белик А. Е., Ильин Б. В., Безопасность труда в пром-сти, 1957, № 4, 23

Обращается внимание на то, что при заполнении сосудов сжиженными газами необходимо строго руководствоваться существующими правилами и не переполнять сосуды. В переполненных сосудах давление (при т-ре свыше 20°) увеличивается приблизительно на 0,5 *атм* при повышении т-ры сосудов на 1°, что может даже при небольшом нагревании привести к взрыву сосудов. М. Фишбейн

70777. Вентиляция. Молер (Ventilation. Mohler J. B.), Metal Finish., 1956, **54**, № 7, 57—60 (англ.)

Сообщается о применении пенных покрывающих слоев из смачивающих реагентов на поверхности электролитич. ванн в целях резкого уменьшения выделения щел. тумана при травлении алюминия. Приведены схемы экономич. аспирационных устройств для отсоса образующейся над ваннами смеси тумана и воздуха с последующим отделением жидкостного компонента смеси. В числе схем описана «пушпульная» система аспирации-вентиляции, позволяющая вчетверо снизить объемы засасываемого воздуха. Даны детали конструкции воздуховодов, вентиляторов и выхлопных труб. Начало см. РЖХим, 1957, 25632. Ю. Скорецкий

70778. Об улавливании взвешенных частиц. Людвиг (Über die Abscheidung von Schwebestoffteilchen. Ludwig B.), Kälte, 1957, **10**, № 3, 95—96 (нем.)

Приводится описание новых типов сухих пакетных фильтров для воздуха, заполненных искусств. или естественным волокнистым материалом. Обычные висциновые фильтры улавливают частицы > 1 μ. В сухих пакетных фильтрах для воздуха типа Дельбаг Микросорбан плита площадью $\sim$ 0,25 *м²* имеет поверхность фильтрации $\sim$2,5 *м²* и может очистить 500 *м³/час* воздуха. Фильтр состоит из слоя искусств. волокон толщиной $\leqslant$ 1 μ и улавливает частицы 0,1—1 μ. Улавливание частиц обусловливается фильтрующей способностью волокон (пористость $\sim$ 99,5%). Я. Дозорец

70779. Фильтрация воздуха в текстильной промышленности. Часть III. Блондель, Бюффе (La filtration de l'air dans l'industrie textile. III. Blondel, Büffet), Ind. text., 1955, № 826, 667—669 (франц.)

Краткое изложение принципов подбора системы фильтрации воздуха для разных цехов прядильных ф-к. Описаны системы фильтрации воздуха, в частности, для шлихтовального цеха. Часть II см. РЖХим, 1957, 46833 В. Кольцов

70780. Предупреждение аварий холодильных установок. — (Prevention of refrigeration plant failures.—), Industr. Rerfig., 1957, **132**, № 2, 23—24, 26—27, 37—39 (англ.)

Отмечается большое значение инструкций по эксплуатации холодильных установок для предотвращения аварий и неполадок; приведена инструкция по эксплуатации системы холодильных установок крупного пивоваренного з-да, включающего установку для очистки, сжижения, осушки и испарения углекислоты, образующейся в процессе ферментации.

Ю. Петровский

70781. «Биологические перчатки». Хохлов Ю., Промысл. кооперация, 1957, № 4, 31

Приводятся рецепты защитных мазей для предохранения рук рабочих от вредного действия нитрокрасок, органич. р-рителей и разбавителей, к-т, щелочей, от продолжительного действия воды, мазута, металлич. пыли, смазочных масел. Мази наносятся на руки перед работой и, застыв, покрывают кожу защитной пленкой. Описанные мази рекомендуются для кожевенной и хим. пром-сти. Т. Бржевская

70782. Дезинфекция атмосферы на заводах триэтиленгликолем. Герайнова, Стодола (Desinfekce ovzduší triethylenglykolem. Herajnová L., Stodola J.), Farmácia (Českosl.), 1957, 26, № 1, 17—20 (чешск.)

70783 К. Окись углерода (появление, использование, методы определения, гигиеническая оценка рабочего места, физиологическое действие, клиника острых и хронических заболеваний). Берка, Кадлец (Kysličník uhelnatý. (Výskyt, použití, methody stanovení, hygienický profil pracovišť, fysiologické účinky, klinika akutních a chronických otrav). Berka Ivan, Kadlec Karel. Praha, SZdN, 1956, 160 s., 21,05 Kčs.) (чешск.)

См. также: Борьба с запыленностью: заборники пыли 68553; пылеуловители 70650—70652. Сантехника в цехах для окраски распылением 70196. Неочищенный гербицид 69265. Определение р-рителей в газах 69232. Безопасный р-ритель 69771.

НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ

Столетие Французского химического общества (1857—1957).— (Centenaire de la Société Chimique de France (1857—1957) Paris, Masson et Cie, 1957, 251 p.) (франц.)

Сборник, посвященный столетнему юбилею Французского химического общества (Société chimique de Paris, основанное 4 июня 1857 г., преобразованное в 1906 г. в Société chimique de France).

Сборник состоит из двух частей.

Первая часть посвящена первому пятидесятилетию деятельности общества. Воспроизведены следующие материалы, относящиеся к юбилею, который отмечался в 1907 г.

1. Доклад Армана Готье (Armand Gautier, президент общества в 1906 г.), от 17 мая 1907 г. на тему «Состояние химических наук ко времени основания общества».

2. Труды ученых, состоявших последовательно президентами общества в 1857—1907 гг. (краткие очерки).

3. Труды, представленные обществу его членами, которые не были президентами в течение первого пятидесятилетия (краткие обзоры по разделам: минеральная химия; органическая химия; биологическая химия; общая химия).

Вторая часть посвящена второму пятидесятилетию деятельности общества; она содержит:

1. Общие доклады о трудах, напечатанных в 1907—1957 гг. в журнале общества Bulletin de la Société chimique de France (обзоры по разделам: общая химия; минеральная химия; органическая химия; биологическая химия; фармацевтическая химия; химическая промышленность).

2. Труды ученых, состоявших последовательно президентами и почетными президентами общества в 1907—1957 гг. (краткие очерки). Д. Тумаркин

Обменная адсорбция в теории и на практике. Общая часть. Гриссбах (Austauschadsorption in Theorie und Praxis. Allgemeiner Teil. Griessbach Robert. Berlin, Akad.-Verl., 1956, XIV, 450 S., ill.) (нем.)

Настоящая книга, выпущенная как первая часть двухтомной монографии по ионообменным сорбентам, должна явиться, по мысли автора, самостоятельным руководством по физической химии ионообменных процессов (вторая часть будет посвящена всевозможным применениям ионитов).

В книге даются исторический очерк и обзор способов синтеза ионообменивающих материалов; главная же ее часть посвящена систематическому изложению современного состояния теории гетерогенных процессов ионного обмена. Отдельная глава посвящена способам изготовления и применению ионообменных мембран.

В главе об ионообменном равновесии дается систематическое изложение термодинамической теории ионообменного сродства в двух известных ее аспектах: как осмотической теории, связывающей избирательность сорбции ионов с максимальной работой набухания ионитов (Грегор и его школа), и как новой главы теории электролитов, рассматривающей взаимодействие ионов в гетерогенной системе, одна из фаз которой рассматривается как высококонцентрированный раствор с фиксированными (недиффундирующими) ионами и свободно диффундирующими противоионами, и являющейся дальнейшим развитием теории мембранного равновесия Доннана (Бауман и Эйхгорн, Бойд и Сольдано, Дункан, Глюкауф и др.).

Автор проводит четкое различие между понятиями «избирательности» (Selektivität) и «специфичности» (Spezifität) сорбции ионов ионитами.

Под избирательностью понимается величина, характеризующая относительную сорбируемость в ряду ионов, обусловленную различием их зарядов, размеров, степени гидратации, в конечном счете — их электростатическими параметрами.

К специфическим относятся все остальные факторы, влияющие на сорбируемость, как-то: наличие некулоновских обменных сил, поляризации электронных оболочек, образования координационных связей и т. п.

Одна из больших глав книги озаглавлена: «Отдельные факторы и аномалии при ионном обмене». В этой главе рассматриваются влияние структуры ионитов, их набухаемости, влияние моно- или полифункциональности, гидратируемости солевых форм, окислительно-восстановительных реакций, pH среды, старения гелей смол-ионитов, наличия гистерезиса и других проявлений необратимости.

В разделе «Кинетика», помимо анализа относительной роли внешней и внутренней диффузионных стадий гетерогенного процесса ионного обмена, излагается краткий очерк теории хроматографии, в основном по трудам Майера и Томпкинса.

Особые главы отведены общеадсорбционным процессам и действию ионитов, как «молекулярного сита», используемому при разделении смесей крупных органических молекул, и применению ионитов в качестве катализаторов и носителей для катализаторов.

В первой дополнительной главе изложены оригинальные идеи автора о принципах подбора (на основе развитых в книге представлений об избирательности ионообменных сорбентов) условий опыта и адсорбентов для осуществления различных практических за-

дач: разделения электролитов, отделения молекулярных электролитов от коллоидов, электролитов от неэлектролитов и разделения смесей неэлектролитов.

Вторая дополнительная глава посвящена методам практических испытаний ионообменных материалов.

Литература, в основном, охвачена по 1955 г. включительно; есть отдельные ссылки на статьи 1956 г. Патентная литература освещена по 1954 г. Советская литература освещена недостаточно.

Авторский и обстоятельный предметный указатели значительно облегчают пользование книгой в качестве справочника по вопросам физической химии ионитов и процессов ионного обмена. В. Анохин

Рений и технеций. Трибала (Rhenium et technetium. Tribalat S., m-lle. Paris, Gauthier — Villars, 1957, 172 p., 3300 fr.) (франц.)

Монография из серии «Monographies de chimie physique».

После краткого введения, посвященного истории открытия рения, следует описание методов его экстракции, физических и химических свойств, а также изотопов рения. Основной раздел посвящен рассмотрению простых и комплексных соединений рения в различных степенях окисления и методам аналитического определения рения.

Несколько меньший объем посвящен менее исследованному технецию. Рассмотрены история открытия этого элемента, его физические и химические свойства, соединения технеция в различных степенях окисления, а также методы выделения и определения технеция.

Литература охвачена по 1956 г. включительно.

А. Нейдинг

Руководство по сжатому воздуху. Составлено Институтом сжатого воздуха и сжатых газов в США. Перев. с англ. (Manuel de l'air comprimé. Ouvrage réalisé par l'Institut de l'air et des gaz comprimés des Etats — Unis. Trad. de l'angl. Paris, Ed. Eyrolles, 1957, 469 p., ill., 5780 fr.) (франц.)

Книга представляет собой перевод издания Compressed air handbook, выпущенного в США институтом Compressed Air and Gas Institute.

Книга содержит (в доступном изложении) теоретические и практические данные в области конструирования, изготовления, монтажа, испытания, выбора и применения пневматических машин, а также всевозможных приборов, инструментов и приспособлений, приводимых в действие сжатым воздухом. Она состоит из шести глав.

Глава I. Важнейшие области применения сжатого воздуха и сжатых газов.

Глава II. Переносные орудия и инструменты, работающие на сжатом воздухе. Бурильные механизмы.

Глава III. Распределительная сеть для сжатого воздуха.

Глава IV. Компрессоры (поршневые и ротационные).

Глава V. Газодувки.

Глава VI. Приемные испытания. Справочные таблицы.

Книга может служить справочным руководством для широкого круга лиц, соприкасающихся с вопросами компримирования воздуха и других газов и использования сжатого воздуха и сжатых газов. В. Ж.

Силиконы и их применение. Мак-Грегор. Перев. с англ. (Les silicones et leurs emplois. MacGregor Rob Roy. Trad. et adapté de l'angl. Paris, Ed. Eyrolles, 1955, 307 p., ill., 2665 fr.) (франц.)

Книга (адаптированный перевод с американского издания 1953 г.) посвящена свойствам и применению в промышленности кремнийорганических полимеров и материалов на их основе.

В первой части книги (главы 1—2) кратко изложена история развития химии кремнийорганических высокомолекулярных соединений и основные реакции образования мономерных и полимерных кремнийорганических продуктов.

Вторая часть книги (главы 3—10) содержит описание свойств различных промышленных сортов полисилоксановых жидкостей, паст, смазок, смол и каучуков.

В конце книги имеется сводная таблица по применению кремнийорганических материалов в различных отраслях промышленности.

Приводимые в книге данные имеют в основном описательный характер; в некоторых случаях при изложении свойств приведены фирменные названия материалов или же условные обозначения продуктов.

В целом книга представляет собой справочное издание по общим вопросам применения силиконов.

А. Жданов

Вентиляторы и их применение. Тен (Les ventilateurs et leurs application. Thin Daniel. Paris, Ed. Eyrolles, 1956, 152 p., ill., 1510 fr.) (франц.)

Монография из серии, издаваемой Промышленным научно-техническим комитетом по отопительному и вентиляционному оборудованию.

В книге рассматривается широкий круг вопросов, относящихся к данной теме: терминология, характеристики, выбор и применение, установка и пуск, эксплуатация, ремонт, техника безопасности. В. Ж.

Насосы и их применение. Тен (Les pompes et leurs applications. Thin Daniel. Paris, Ed. Eyrolles, 1955, 255 p., ill., 2300 fr.) (франц.)

Монография из серии, издаваемой Промышленным научно-техническим комитетом по отопительному и вентиляционному оборудованию.

В книге рассматриваются вопросы терминологии, классификации, характеристики, расчета, конструирования, производства, выбора и применения, эксплуатации, ремонта, техники безопасности.

Книга состоит из трех частей.

Часть I. Центробежные насосы.

Часть II. Поршневые и ротационные насосы.

Часть III. Пуск насосов, их испытание и эксплуатация. В. Жужиков

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

C

T

U

V

W

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *Р. М. Денисова*

Подписано к печати 3.XII.1957 г. Тираж 4600. Формат бумаги 84×108¹/₁₆. Зак. 2147
Печ. л. 42,23. Бум. л. 12⁷/₈. Уч.-изд. л. 77,1.

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 28 руб. 80 коп.